

LUCIANA REBELO GUILHERME

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE MANGANÊS  
COMO MODELOS PARA METALOPROTEÍNAS - SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE REATIVIDADE.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sueli M. Drechsel

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirley Nakagaki

CURITIBA

2002


# TERMO DE APROVAÇÃO

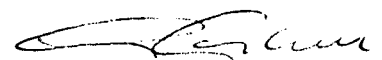
## **ESTUDO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE MANGANÊS COMO MODELOS PARA METALOPROTEÍNAS – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE REATIVIDADE**

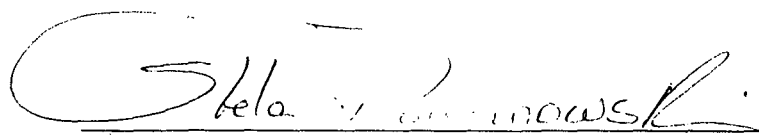
por

**LUCIANA REBELO GUILHERME**

Dissertação aprovada como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:   
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sueli Maria Drechsel  
Dept<sup>o</sup> de Química – UFPR

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Annelise Engel Gerbase  
Dept<sup>o</sup> de Química – UFRGS

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Stela Maris de Moraes Romanowski  
Dept<sup>o</sup> de Química – UFPR

Curitiba, 25 de outubro de 2002.

## Dedicatória

*Dedico este meu trabalho a todos que amo.  
Deus, meus pais, meus irmãos, ao Jeferson, todos meus amigos, e principalmente  
as minhas queridas: Sueli (orientadora), Renata e Silvana (colaboradoras e amigas).*

Luciana

## Agradecimentos

*Fica registrado aqui o meu muito obrigada, para: todos meus amigos, colegas do laboratório, funcionários e professores do Departamento de Química da UFPR, aos órgãos financiadores do meu projeto e principalmente aos que me auxiliaram de alguma forma para obter meus resultados.*

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Catalases.....	3
1.2 Oxigenases .....	7
1.3 Peroxidases .....	10
1.4 Imobilização.....	11
1.5 Fotossistema II .....	13
<b>2 - OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>16</b>
3.1 Reagentes e solventes utilizados .....	16
3.2 Equipamentos utilizados: .....	17
3.3 Sínteses.....	18
3.3.1 Síntese do ligante bmpa.....	18
3.3.2 Síntese do Composto de Coordenação com o ligante bmpa: .....	19
3.3.2.1 <i>Síntese a:</i> Síntese com Obtenção de Cristais. ....	19
3.3.2.2 <i>Síntese b:</i> Síntese com Obtenção de Sólido Amorfo.....	19
3.3.3 Síntese do ligante H <sub>2</sub> bac .....	20
3.3.4 Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bac e cloreto de manganês (II) (composto bac1) .....	20
3.3.5 Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bac e perclorato de manganês (II) (composto bac2) .....	20
3.3.6 Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bac e perclorato de manganês (II) na presença de água (composto bac3). ....	21
3.3.7 Síntese do ligante H <sub>2</sub> bhis .....	21

3.3.8	Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bhis e acetato de manganês(II) na presença de acetato de sódio (composto bhis1).....	22
3.3.9	Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bhis e perclorato de manganês(II) (composto bhis2). 22	
3.3.10	Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bhis e perclorato de manganês(II) na presença de permanganato de potássio em meio básico (composto bhis3).....	23
3.3.11	Síntese usando o ligante H <sub>2</sub> bhis e acetato de manganês(III) em meio básico (composto bhis4).....	23
<b>3.4</b>	<b>Imobilização do complexo de manganês com o ligante bmpa em zeólita NaY: .....</b>	<b>24</b>
3.4.1	Formação do complexo intracavidade com o ligante bmpa em solvente metanol: 24	
3.4.2	Formação do complexo intracavidade com o ligante bmpa em mistura de solventes tolueno/metanol:.....	25
3.4.3	Caracterizações dos sólidos obtidos nas sínteses e nas imobilizações. .26	
<b>3.5</b>	<b>Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos .....</b>	<b>26</b>
3.5.1	Espectroscopia Eletrônica .....	26
3.5.2	Espectros vibracionais na região do infravermelho. ....	26
3.5.3	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	27
3.5.4	Condutividade elétrica .....	27
3.5.5	Voltametria cíclica .....	27
3.5.6	Quantificação nos testes de reatividade, através de cromatografia gasosa. ....	27
<b>3.6</b>	<b>Testes de Reatividade dos Compostos Sintetizados.....</b>	<b>29</b>
3.6.1	Estudos de reações de decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para os compostos sintetizados como modelos funcionais para a metaloproteína Catalase. ....	29
3.6.2	Oxidação de substratos orgânicos- Catálise oxidativa de alcenos. ....	30
<b>4 -</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterizações dos compostos de coordenação .....</b>	<b>31</b>
4.1.1	Caracterizações do Composto bmpa1 : .....	31
4.1.1.1	Espectroscopia eletrônica.....	31

4.1.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho. ....	32
4.1.1.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	33
4.1.1.4	Eletroquímica (Voltametria cíclica) .....	34
4.1.1.5	Condutividade.....	35
4.1.1.6	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	35
4.1.1.7	Difração de Raios-X .....	35
4.1.2	Caracterização do ligante H <sub>2</sub> bac .....	37
4.1.3	Caracterizações do Composto bac1 : .....	39
4.1.3.1	Espectroscopia eletrônica.....	39
4.1.3.2	Espectroscopia no Infravermelho .....	39
4.1.3.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	40
4.1.3.4	Voltametria Cíclica.....	41
4.1.3.5	Condutividade.....	41
4.1.3.6	Análise elementar .....	41
4.1.4	Caracterizações do Composto bac2 : .....	43
4.1.4.1	Espectroscopia eletrônica.....	43
4.1.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	43
4.1.4.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	45
4.1.4.4	Voltametria Cíclica.....	46
4.1.4.5	Análise elementar .....	46
4.1.5	Caracterizações do Composto bac3 : .....	48
4.1.5.1	Espectroscopia eletrônica.....	48
4.1.5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	48
4.1.5.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	49
4.1.5.4	Voltametria Cíclica.....	50
4.1.5.5	Condutividade.....	51
4.1.5.6	Análise elementar .....	51
4.1.6	Caracterizações do ligante H <sub>2</sub> bhis.....	53
4.1.7	Caracterizações do Composto bhis1 : .....	56
4.1.7.1	Espectroscopia eletrônica.....	56
4.1.7.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	56
4.1.7.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	57
4.1.7.4	Voltametria Cíclica.....	58
4.1.7.5	Condutividade.....	60
4.1.7.6	Análise elementar .....	60
4.1.8	Caracterizações do Composto bhis2 : .....	62
4.1.8.1	Espectroscopia eletrônica.....	62
4.1.8.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	62
4.1.8.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). ....	63
4.1.8.4	Voltametria Cíclica.....	64
4.1.8.5	Análise elementar .....	65
4.1.9	Caracterizações do Composto bhis3 : .....	66

4.1.9.1	Espectroscopia eletrônica.....	66
4.1.9.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	66
4.1.9.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) .....	67
4.1.9.4	Voltametria Cíclica.....	69
4.1.9.5	Condutividade.....	71
4.1.9.6	Análise elementar.....	71
4.1.10	Caracterizações do Composto bhis4 : .....	72
4.1.10.1	Espectroscopia eletrônica.....	72
4.1.10.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	72
4.1.10.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	73
4.1.10.4	Voltametria Cíclica.....	74
4.1.10.5	Análise Elementar .....	74
<b>4.2</b>	<b>Caracterizações da zeólita após a formação do complexo intracavidade (complexo Mn-zeólita-ligante):.....</b>	<b>76</b>
4.2.1	Caracterizações do sólido formado no sobrenadante da síntese com zeólita. ....	76
4.2.1.1	Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido marrom floculento obtido do sobrenadante da síntese com tolueno/metanol:.....	76
4.2.2	Caracterizações da zeólita com complexo Mn-bmpa imobilizados através de absorção atômica e análise elementar.....	77
<b>4.3</b>	<b>Testes de Reatividade.....</b>	<b>79</b>
4.3.1	Estudo da ação catalítica dos compostos frente à oxidação de alcenos.....	79
4.3.1.1	Estudos catalíticos em fase homogênea .....	79
4.3.1.2	Estudos catalíticos em fase heterogênea.....	84
4.3.2	Estudo da decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dos compostos como modelos para Catalase .....	85
4.3.2.1	Estudo da reatividade do sólido bhis1 frente À adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	89
4.3.2.2	Estudo da reatividade do sólido bmpa1 frente à adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	92
<b>5 -</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterizações dos compostos de coordenação .....</b>	<b>96</b>
5.1.1	Caracterizações do Composto formado com o ligante bmpa : .....	96
5.1.2	Caracterizações dos Compostos sintetizados a partir do ligante H <sub>2</sub> bac :....	96
5.1.3	Caracterizações dos Compostos sintetizados a partir do ligante H <sub>2</sub> bhis :...	97
5.1.4	Caracterizações da zeólita após a formação do complexo intracavidade (complexo Mn-zeólita-ligante): .....	97



<b>5.2</b>	<b>Testes de Reatividade .....</b>	<b>98</b>
5.2.1	Estudo da ação catalítica dos compostos frente à oxidação de alcenos..... 98	
5.2.1.1	Estudos catalíticos em fase homogênea .....	98
5.2.1.2	Estudos catalíticos em fase heterogênea .....	98
5.2.2	Estudo da decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ – Modelos para Catalase.....	98
<b>6 -</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>99</b>
<b><u>ANEXOS</u></b>	<b>.....</b>	<b>104</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura organizacional da catalase da bactéria <i>Lactobacillus plantarum</i> . Diagrama de fitas do hexâmero, onde os pontos pretos indicam sítios de $\text{Ca}^{2+}$ , e os pontos em azul representam os íons manganês [9].	5
Figura 2: Estruturas dos ligantes usados nas sínteses dos compostos de manganês.	18
Figura 3: Aparato para recolhimento de gás obtido na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.	29
Figura 4: Espectros eletrônicos qualitativos do ligante bmpa e do complexo em solventes diferentes.	31
Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bmpa1 - Analisado em pastilha de KBr	32
Figura 6: Espectro de RPE do sólido bmpa 1 resfriado a 77K	33
Figura 7: Espectro de RPE do sólido bmpa1 a temperatura ambiente.	34
Figura 8: Espectro de RPE do composto bmpa1 em solução de metanol congelada, a 77K.	34
Figura 9: Ortep para representação da estrutura de raios-X do composto bmpa1.	36
Figura 10: Voltamograma cíclico do ligante $\text{H}_2\text{bac}$ , utilizando eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; contra eletrodo, platina; solvente, água; eletrólito suporte $\text{TBAPF}_6$ 0,1mol/L; concentração da solução $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidade de varredura 100mV/s.	37
Figura 11: Espectro vibracional na região do Infravermelho em pastilha de KBr do ligante $\text{H}_2\text{bac}$ .	38
Figura 12: Espectro eletrônico do composto bac1 em diferentes solventes.	39
Figura 13: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bac1 em pastilha de KBr.	40
Figura 14: Espectro de RPE do composto bac1 em solução de metanol resfriado a 77K.	41
Figura 15: Proposta de estrutura para o composto $\text{bac1}[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Hbac})_2]\text{Cl}_2$ .	42
Figura 16: Espectro eletrônico em diferentes caminhos ópticos do composto bac2, em metanol.	43
Figura 17: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bac2.	44
Figura 18: Espectro de RPE do composto bac2 em metanol acidificado a 77 K	45

Figura 19: Espectro de RPE, em metanol acidificado a temperatura ambiente . . . . .	46
Figura 20: Estrutura proposta para o composto bac2 - $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e/ou $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{ClO}_4)(\text{OH})]$ . . . . .	47
Figura 21: Espectro eletrônico em água do sólido bac3. . . . .	48
Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de KBr do sólido bac3. . . . .	49
Figura 23 : Ampliação do espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bac3 na região em $g = 2,0$ . . . . .	50
Figura 24 : Espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bac3. . . . .	50
Figura 25: Voltamograma cíclico do sólido bac3 em solução de metanol. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; solvente, metanol; eletrólito suporte $\text{TBAPF}_6$ 0,1mol/L; concentração da solução $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidade de varredura 100mV/s. . . . .	51
Figura 26: Estrutura proposta para o composto bac3. . . . .	52
Figura 27: Espectro eletrônico qualitativo do ligante $\text{H}_2\text{bhis}$ em metanol. . . . .	53
Figura 28: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante $\text{H}_2\text{bhis}$ em pastilha de KBr . . . . .	54
Figura 29: Voltamograma cíclico do ligante $\text{H}_2\text{bhis}$ . Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; solvente, metanol; eletrólito suporte $\text{TBAPF}_6$ 0,1mol/L; concentração da solução $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidade de varredura 100mV/s. . . . .	55
Figura 30: Espectro de eletrônico em diclorometano do composto bhis1. . . . .	56
Figura 31: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido cristalino bhis1 . . . . .	57
Figura 32: Voltamograma em diferentes velocidades de varredura no solvente acetonitrila. Eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra- eletrodo, platina; solvente, acetonitrila; eletrólito suporte $\text{TBAPF}_6$ 0,1mol/L; concentração da solução $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidades de varreduras 50-200mV/s. . . . .	58
Figura 33: Voltamograma cíclico do sólido bhis1 em solução de acetonitrila a 100mV/s. : Eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra- eletrodo, platina; solvente, acetonitrila; eletrólito suporte $\text{TBAPF}_6$ 0,1mol/L; concentração da solução $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidade de varredura 100mV/s. . . . .	59
Figura 34: Comportamento de $I_p$ frente às raiz quadrada das diferentes velocidades de varreduras. . . . .	59
Figura 35: Propostas para a estrutura do cristal bhis1 . . . . .	61

Figura 36: Espectro eletrônico do sólido bhis2 em solvente DMF.....	62
Figura 37: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bhis2.....	63
Figura 38: Espectro de RPE do sólido bhis2 a 77K (g=2). ....	64
Figura 39: Espectro de RPE do sólido bhis2 a 77K. Em g=4,3 e 2,0. ....	64
Figura 40: Estrutura proposta para o composto bhis2.....	65
Figura 41: Espectro eletrônico qualitativo em metanol do composto bhis3.....	66
Figura 42: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bhis3.....	67
Figura 43: Espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bhis3 .....	68
Figura 44: Espectro de RPE do sólido bhis3 a 77K.....	68
Figura 45: Espectro de RPE do sólido bhis3 a 77K na região de g=4,3.....	69
Figura 46: Voltamograma cíclico para o sólido bhis3 em solução metanólica. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; eletrólito suporte TBAPF <sub>6</sub> 0,1mol/L; concentração da solução~10 <sup>-3</sup> mol/L velocidade de varredura 100mV/s .....	70
Figura 47: Voltamograma para o sólido bhis3 com ferroceno, em metanol. ....	71
Figura 48: Estrutura proposta para o composto bhis3.....	71
Figura 49: Espectro eletrônico qualitativo em metanol do sólido bhis4 .....	72
Figura 50: Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto bhis4.....	73
Figura 51: Espectro de RPE do composto bhis4 em T.A., em metanol.....	73
Figura 52: Espectro de RPE do composto bhis4 a 77K. em metanol.....	74
Figura 53: Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o sólido floculento obtido do sobrenadante da síntese de encapsulamento no solvente tolueno/metanol e o complexo puro [Mn(bmpa) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . Espectro feito em pastilha de KBr. ....	76
Figura 54: Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com os compostos sem a presença de imidazol. ....	85
Figura 55: Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com os compostos com a presença de imidazol. ....	85
Figura 56: Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com o composto bhis1, na presença de diferentes solventes. ....	87
Figura 57: Acompanhamento eletroquímico da adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a solução de bhis1.....	89

Figura 58: Estudo UV-Vis da adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ ao sólido bhis1 em acetonitrila. ....	90
Figura 59: RPE- acompanhando a reação do composto bhis1 em diclorometano após adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	90
Figura 60: Espectro eletrônico e acompanhamento da adição de peróxido a uma solução de bmpa1 em acetonitrila. ....	92
Figura 61: Espectro de RPE a temperatura ambiente, em acetonitrila do sólido bmpa1. ....	93
Figura 62: Espectro de RPE a temperatura ambiente, da solução de bmpa1 em acetonitrila, imediatamente após a adição de peróxido de hidrogênio. ....	94
Figura 63: Espectro de RPE a temperatura ambiente, da solução de bmpa1 em acetonitrila, 5 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio. ....	94
Figura 64: Espectro de RPE a 77K da solução de bmpa1 em acetonitrila, 20 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio. ....	95
Figura 65: Espectro de RPE a 77K da solução de bmpa1 em acetonitrila, em $g=4,3$ aos 20 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio. ....	95

## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Materiais, reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais. ....	16
Tabela 2 - Atribuições do espectro vibracional na região do infravermelho apresentado na Figura 5. ....	32
Tabela 3 - Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H e N para o sólido bmpa1a. ....	35
Tabela 4 - Ângulos e comprimentos de ligação para a estrutura de raios-X dos cristais de bmpa1. ....	36
Tabela 5 - Atribuição dos sinais característicos do ligante presentes no espectro vibracional na região do infravermelho. ....	37
Tabela 6: Atribuição dos sinais do espectro vibracional na região do infravermelho característicos do ligante no sólido bac1 ....	40
Tabela 7: Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H, N e Mn para o sólido bac1. ....	42
Tabela 8: Atribuição dos sinais espectro vibracional na região do infravermelho no sólido bac2 ....	44
Tabela 9: Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H, N e Mn do sólido bac2. ....	47
Tabela 10: Atribuição dos sinais do espectro vibracional na região do infravermelho no sólido bac3 ....	49
Tabela 11- Valores obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bac3 ..	52
Tabela 12: Atribuição dos sinais característicos do espectro vibracional na região do infravermelho do ligante H <sub>2</sub> bhis. ....	53
Tabela 13: Atribuição dos sinais observados no espectro vibracional na região do infravermelho do sólido cristalino bhis1 ....	57
Tabela 14: Potencial( $E_{1/2}$ ), relação entre picos (ipa/ipc) e diferença entre potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ) para a onda em -0,21V vs Ag/AgCl para várias velocidades de varredura. ....	58
Tabela 15: Valores de obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis1 ....	61
<b>Tabela 16:</b> Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis2 observados no espectro da Figura 37 ....	63

Tabela 17: Valores de obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis2 .....	65
<b>Tabela 18:</b> Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis3 observados no espectro da Figura 42. ....	67
Tabela 19: Dados obtidos nos voltamogramas cíclicos obtidos para o composto bhis3 em solução de metanol. ....	70
Tabela 20: Valores obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis3. ....	71
<b>Tabela 21:</b> Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis4 contidos no espectro da Figura 50. ....	72
Tabela 22: Valores de obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis4 .....	74
Tabela 23: Dados obtidos na absorção atômica e análise elementar. ....	77
Tabela 24– Resultados obtidos na catálise do sólido bhis1 frente à oxidação do cicloexeno. ....	79
Tabela 25: Reatividade dos compostos obtidos frente à oxidação de cicloexeno <sup>a</sup> . ...	80
Tabela 26: Reatividade do sólido bmpa1- Epoxidação .....	83
Tabela 27: Reatividade do composto imobilizado em zeólita. ....	84
Tabela 28: Condições experimentais e resultados das reações de decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para os compostos de coordenação sintetizados. ....	88

## **ABSTRACT**

Manganese plays essential, structural and catalytic roles in many proteins. In this work we have prepared a series of manganese complexes using the ligands N,N-bis(2-pyridylmethyl)amine (bmpa), N-(2-hydroxybenzyl) aminoacetic acid (H<sub>2</sub>bac) and [(2-hydroxyphenylmethyl)-2-amino] – 3 – (1H-imidazole –4 – il) propanoic acid (H<sub>2</sub>bhis). The manganese complexes were characterized by elemental analysis, conductivity and infrared, electronic (UV-VIS) and EPR spectroscopic techniques. The complexes formed are monomers in the (II), (III) and (IV) oxidation states. The analysis of the complex obtained with the bmpa ligand shows the formula [Mn(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bmpa1), which was confirmed by the X-ray structure. The crystal data were: monoclinic, space group C2/c, a= 23,936(5) Å, b= 9,064(2) Å, c= 23,936(5) Å, β= 91,25(3)°, V = 5671(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8. The structure shows two different conformers with pseudo-octahedral geometry. All the compounds obtained with the ligands H<sub>2</sub>bac (bac1, bac2 and bac3) and H<sub>2</sub>bhis (bhis1, bhis2, bhis3 and bhis4) were characterized as mononuclear Mn(III) (bhis1) or Mn(IV) complexes. The ability of the synthesized complexes to disproportionate hydrogen peroxide, monitoring their catalase-like activity, was also studied. Almost all manganese complexes display efficiency in disproportion reactions of hydrogen peroxide producing water and dioxygen. The compound bmpa1 showed the higher reactivity with initial velocity of production of dioxygen of 1,34x10<sup>-5</sup> mol/s in the absence of heterocyclic base, and 4,46x10<sup>-5</sup>mol/s in basic medium. The order of reactivity of the compounds obtained was: bmpa1> bhis2> bhis1> bac2> bhis4> bac1>> bhis3. Catalytic oxidations of alkene (cyclohexene) with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and iodosobenzene (PhIO), were studied using all the manganese complexes in homogeneous and heterogeneous reactions. The complex [Mn<sup>II</sup>(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was the only one which demonstrated catalytic efficiency with 93.5% of production of epoxide using the proportion 1 catalyst : 100 PhIO : 1000 substrate. All the other reactions using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant and the other manganese complexes did not show significant results. The low catalytic effect of the complexes must be explained by their high reactivity as catalase models.



## RESUMO

O manganês apresenta funções estruturais e catalíticas essenciais em muitas proteínas. Neste trabalho sintetizamos uma série de complexos de manganês com os ligantes bis(2-metilpiridil)amina, bmpa; ácido (N-(2-hidroxibenzil)) aminoacético, H<sub>2</sub>bac e ácido[(2-hidroxifenilmetil)2-amino]-3-(1H-imidazol-4il)] propanóico, H<sub>2</sub>bhis. Os complexos de manganês foram caracterizados através de análise elementar; condutividade; técnicas de espectroscopia eletrônica (UV-VIS), infravermelho (IV) e RPE. Os complexos formados são monômeros nos estados de oxidação (II), (III) e (IV). A análise do complexo obtido com o ligante bmpa apresenta a fórmula [Mn(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bmpa1), a qual foi confirmada por estrutura de raios-X. Os dados obtidos para a estrutura cristalina são: monoclinica, grupo espacial C2/c, a=23,936(5) Å, b= 9,064(2) Å, c= 23,936(5) Å, β= 91,25(3)°, V = 5671(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8. A estrutura apresenta dois confôrmeros diferentes com geometria pseudo-octaédrica. As caracterizações dos compostos obtidos com os ligantes H<sub>2</sub>bac (bac1, bac2 e bac3) e H<sub>2</sub>bhis (bhis1, bhis2, bhis3 e bhis4) indicam a formação de complexos mononucleares de Mn(III) (bhis1) ou Mn(IV). Foram acompanhadas também as propriedades dos complexos sintetizados em desproporcionar peróxido de hidrogênio, monitorando sua atividade como modelo para catalase. Quase todos complexos de manganês exibiram eficiência em reações de desproporcionamento de peróxido de hidrogênio, produzindo água e oxigênio. O composto bmpa1 apresentou a mais alta reatividade com velocidade inicial de produção de oxigênio de 1,34x10<sup>-5</sup> mol/s na ausência de base heterocíclica, e 4,46x10<sup>-5</sup> mol/s em meio básico. A ordem de reatividade dos compostos obtidos foi bmpa1> bhis2> bhis1> bac2> bhis4> bac1>> bhis3. Oxidações catalíticas de alcenos (cicloexeno), com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e iodosobenzeno (PhIO), foram estudadas usando todos os complexos de manganês em reações homogêneas e heterogêneas. O complexo [Mn<sup>II</sup>(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> foi o único que demonstrou eficiência catalítica com 96,5% de produção de epóxido usando a proporção 1catalisador: 100 PhIO: 1000 substrato. Todas as outras reações usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, e os outros complexos de manganês, não apresentaram resultados significantes. O baixo efeito catalítico dos complexos pode ser explicado por sua alta reatividade como modelos para catalase.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os esforços para desvendar os mecanismos de reações orgânicas, inorgânicas e bioquímicas têm colaborado com a compreensão de funções biológicas específicas que alguns elementos inorgânicos desempenham. Atualmente a reatividade de compostos-modelo é estudada na tentativa de mimetizar a reatividade de sistemas biológicos. Idealmente a teoria das funções específicas de um componente inorgânico nos sistemas biológicos deve ser acompanhada por confirmação experimental, tal como a aplicação prática de seqüências de reações bioquímicas, nestes modelos de baixo peso molecular [1]. A investigação da relação entre a função e estrutura de compostos-modelo de baixo peso molecular pode, entre outras ações, ajudar a desvendar a complexa ação do metal nas enzimas, e a elucidar o mecanismo catalítico do sítio ativo [2].

Pesquisas em compostos-modelo de baixo peso molecular são amplamente utilizadas para comparação através da simulação da química inorgânica, principalmente no aspecto espectroscópico, estrutural e reatividade, de amplos sistemas bioinorgânicos. São particularmente apropriados os estudos quando detalhes estruturais, por exemplo de metaloproteínas, não estão disponíveis ou ainda não estão definidos [1].

O mínimo que se requer é que as *propriedades espectroscópicas* e as *características estruturais básicas* do sistema natural sejam representadas adequadamente pelo modelo. Esta comparação implica que o comportamento espectroscópico é determinado principalmente pela primeira esfera de coordenação em torno de um íon metálico. Quando pouco se conhece sobre a estrutura do sistema a ser modelado, esta comparação pode apenas ajudar a excluir algumas alternativas [1].

Deste modo o próximo passo, a *simulação qualitativa da reatividade* do sistema natural, tem sido executada somente em relativamente poucos modelos estudados. Esta simulação é muito desejável porque os mecanismos bioquímicos dos modelos sintéticos de enzimas muitas vezes exibem somente uma estequiometria, ou seja, reatividade não catalítica sobre o substrato natural.

O último estágio da modelagem, comparar a *simulação quantitativa da reatividade com respeito à velocidade de reação e especificidade do substrato*, é quase impossível de se alcançar com sistemas de baixo peso molecular. A desejável

alta seletividade (analogia chave e fechadura), e alta reatividade, requerem a estrutura altamente complexa de compostos bioquímicos [1].

Dentro dos sistemas biológicos que contêm metais, queremos destacar nesse trabalho aqueles sistemas que contêm manganês.

O manganês é um elemento traço essencial. Sintomas típicos da deficiência em seres humanos são desordens no crescimento, deformações de ossos, anormalidades em formações de membranas e defeitos na conectividade de tecidos. A quantia de manganês em um homem adulto (75 Kg) é de somente 10-20 mg, em comparação ao ferro que é de 3-4 g. Plantas e muitas bactérias também requerem pequenas quantidades de manganês para uma existência saudável. Em sua forma divalente o manganês pode ser ativador de enzimas ou, alternativamente, formar o sítio ativo da metaloproteína [3].

O manganês é um dos mais abundantes metais de transição na crosta terrestre e é um íon metálico essencial para uma variedade de enzimas [4]. Esse metal tem uma química rica em diversos estados de oxidação. Sua configuração eletrônica é  $4s^2 3d^5$  e os estados de oxidação mais estáveis incluem o  $+2(d^5)$ , o  $+3(d^4)$ , o  $+4(d^3)$  e o  $+7(d^0)$  [5]. Somente o íon  $Mn(II)$  é estável em solução aquosa em pH neutro, deste modo, a maioria das enzimas o utilizam neste estado de oxidação. A maioria das enzimas possui um único íon de  $Mn(II)$  por sítio ativo. Existem também alguns exemplos de proteínas nas quais dois íons de  $Mn(II)$  estão próximos, como as enolases, a dimanganês S-adenosilmetionina sintases e a dimanganês concavalina A. Somente um pequeno número de enzimas tem sido identificado onde o manganês encontra-se em estados de oxidação maiores do que  $+2$ . No grupo das enzimas de manganês com atividade de oxirredução estão classificadas a manganês superóxido dismutase, que contém um sítio ativo mononuclear (decomposição de  $O_2^{\bullet-}$ ), a manganês catalase (decomposição de  $H_2O_2$ ), que contém um sítio ativo binuclear, as peroxidases, e as monoxigenases. O manganês também é utilizado na reação de oxidação da água catalisada pelo fotossistema II, que contém quatro íons de manganês por sítio ativo, no chamado centro de evolução de oxigênio (CEO) [4,6].

## 1.1 Catalases

O estresse oxidativo é um fenômeno associado ao desequilíbrio na razão entre a produção de espécies oxidantes (tal como superóxido e peróxido de hidrogênio) e a produção de seus removedores (antioxidantes biológicos endógenos). Tipicamente, o excesso de oxidantes causa danos nas proteínas e lipídios levando as células à morte. Uma série de condições patofisiológicas tem sido associada com o estresse oxidativo, como por exemplo, a patologia “mal de Alzheimer” é caracterizada por sinais de estresse oxidativo, e danos aos tecidos, como a isquemia cardíaca que é conhecida por ser, em parte, causada pelos danos oxidativos [7].

A espécie  $H_2O_2$  provoca uma variedade de oxidações bioquímicas e desordens patológicas [8]. Métodos naturais de proteção contra  $H_2O_2$ , em células, incluem redução química por agentes redutores celulares (ascorbato, glutatona) e dismutação catalítica para formar  $H_2O$  e  $O_2$  por enzimas chamadas catalases. A compreensão de como a reação de dismutação é catalisada é de considerável interesse, uma vez que as conseqüências da formação descontrolada de  $H_2O_2$  nos tecidos é considerada extremamente prejudicial [8].

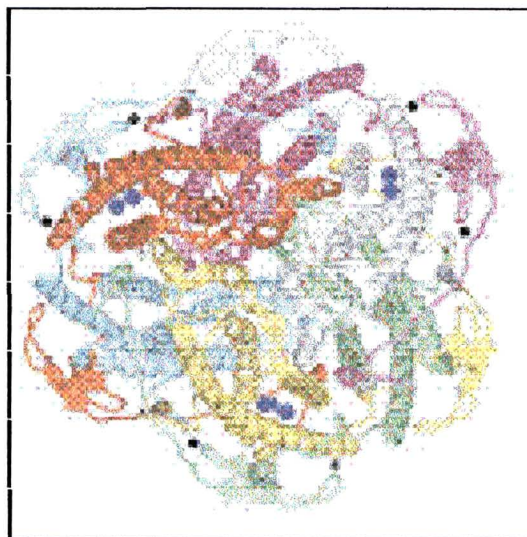
As catalases agem como um mecanismo de sobrevivência para células vivas, catalisando o desproporcionamento de metabólitos de oxigênio tóxico, peróxido de hidrogênio, em  $O_2$  e água. Este tipo de função antioxidante é essencial a todos os organismos que são expostos ao dióxigênio, que prontamente formam  $H_2O_2$  tanto enzimaticamente, através da ação das oxidases, quanto não enzimaticamente, como um produto favorecido na respiração ou autooxidação de componentes celulares. O peróxido de hidrogênio exerce seu efeito tóxico em uma variedade de condições, incluindo a ativação de íons de metais de transição para a química Fenton, produzindo radicais hidroxila e danificando o DNA. As células catalase-deficientes (acatalasemia) são hipersensíveis à mutagenicidade, aos efeitos letais do peróxido de hidrogênio e diferenças no excesso ou falta de alelos para isoenzimas catalase de muitos organismos. A função chave desta enzima representa a reação celular que conduz ao estresse oxidativo [9].

As catalases têm evoluído independentemente em duas famílias diferentes de proteínas, levando a estruturas diferentes em cofator exigido: heme ou não-heme. As catalases contendo grupo heme (tipo I) estão presentes em todos os organismos

aeróbicos e têm sido extensamente caracterizadas, tanto estruturalmente quanto bioquimicamente. Estas enzimas são bases do envoltório das globinas, ligando uma ferro-porfirina (FeP), cofator de oxirredução, que sofre a troca de dois elétrons no seu estado de oxidação durante o *turnover* de Fe(III)P para Fe(IV)=OP<sup>\*</sup>, (complexo oxo-ferril porfirina  $\pi$ -radical). Catalases não-heme contendo manganês foram descobertas recentemente [10]. Uma classe de manganês catalases não-heme tipo II (MnCat) foi encontrada em uma ampla série de microorganismos em meios microaerofílicos de três bactérias originais: a bactéria mesofílica do ácido láctico, *Lactobacillus plantarum* (Lp); e as termófilas como a *Thermus thermophilus* (Tt) e a *Thermoleophilum album* [2,3,8,9]. A estrutura tridimensional da catalase *Thermus thermophilus*, em 3 Å de resolução, tem revelado que a catalase tipo II é formada de 4-hélices de proteínas enroladas, e organizadas ao redor de um arranjo entrelaçado de  $\alpha$ -hélices. Em lugar de um grupo heme, estas enzimas (que são também conhecidas como “catalases alternativas” ou “pseudo-catalases”) contêm um sítio ativo binuclear de manganês que, realiza um ciclo catalítico de dois elétrons, interconectados entre estados reduzidos do Mn<sub>2</sub>(II,II) e oxidados Mn<sub>2</sub>(III,III) durante o *turnover*. As manganês catalases (Mn-cat) usam o sítio ativo dinuclear para catalisar o desproporcionamento de peróxido de hidrogênio ( $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) [6,11] e assim protegem as células do efeito tóxico do radical HO<sup>\*</sup> [2].

A cristalografia das enzimas catalases tipo II (não-heme) tem sido menos desenvolvida do que os estudos estruturais para as enzimas de tipo I (heme). Apesar desse fato, as manganês-catalases têm sido o objeto de detalhadas investigações espectroscópicas e bioquímicas. A estrutura atômica da manganês catalase termofílica da *Thermus thermophilus* foi recentemente relatada (refinamento em 1Å). A manganês catalase mesofílica da *Lactobacillus plantarum*, um polipeptídeo de 266 resíduos de amino-ácidos com uma massa molecular de 29.743 KDa, foi também cristalizada (Figura 1). Uma comparação dos sítios ativos das enzimas mesofílicas e termofílicas identifica similaridades e diferenças, revelando a base estrutural para a reatividade do sítio binuclear de manganês [9].

**Figura 1:** Estrutura organizacional da catalase da bactéria *Lactobacillus plantarum*. Diagrama de fitas do hexâmero, onde os pontos pretos indicam sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ , e os pontos em azul representam os íons manganês [9].



A estrutura e análise espectroscópica das Mncat têm mostrado que o centro ativo apresenta uma quinta e uma sexta-coordenação assimétricas no centro di-manganês, que possui uma ponte  $\mu$ -aquo e duas pontes  $\mu$ -carboxilato separando os átomos de manganês em 3,6 Å. Na ação catalítica das Mn-cat têm sido reportados os estados de oxidação  $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$  e  $\text{Mn}_2(\text{III},\text{III})$ [10]. A catalase Tt (*Thermus thermophilus*) contém como ligantes ponte os grupos  $\mu$ -carboxilato (glu),  $\mu$ -OH e  $\mu$ -OH<sub>2</sub> para a enzima na forma reduzida  $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$ , enquanto que a forma oxidada  $\text{Mn}_2(\text{III},\text{III})$  contém uma ponte  $\mu$ -oxo em lugar da molécula de água. Acredita-se que estas pontes são resistentes a mudanças durante a dismutação do peróxido, e que são essenciais para ação catalítica, mas suas funções reais permanecem ainda não elucidadas [8].

Para sintetizar complexos de manganês que mimetizem a função da Mn-cat, alguns trabalhos sugerem que íons de manganês de um complexo di-nuclear deveriam aceitar cinco coordenações e/ou uma geometria com seis coordenações possuindo um sítio facilmente substituível. Também os dois íons manganês deveriam estar relativamente próximos, para mutuamente promover o desproporcionamento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [10].

Recentemente, muitos complexos modelos dinucleares de manganês que apresentam atividade como modelos para as catalases têm sido relatados[7]. Até

agora, as melhores mimetizações das ações químicas da Mncat são  $10^3 - 10^5$  mais lentas do que as reações das enzimas. Processos de decomposição de peróxidos mais efetivos poderiam encontrar aplicações em terapias relatadas para o tratamento do estresse oxidativo, enquanto também auxiliariam na elucidação do mecanismo enzimático. O interesse em criar drogas que possuam capacidades terapêuticas baseadas na habilidade de seqüestrar oxidantes (como o radical hidroxila), com velocidades mais altas é o que torna o estudo de antioxidantes sintéticos tão interessante [7]. Assim, antioxidantes estequiométricos e catalíticos têm renovado o interesse na área. Os antioxidantes catalíticos têm mostrado atividades terapêuticas mais satisfatórias, diferente dos antioxidantes estequiométricos que servem de base em sistemas endógenos, por exemplo os derivados da vitamina E, que têm se mostrado como modelos sintéticos insatisfatórios no ambiente clínico [7]. Naqueles poucos casos onde mecanismos de reações de modelos sintéticos têm sido estudados em detalhes, três tipos diferentes de mecanismos têm sido encontrados, os quais diferem um do outro pelo uso de diferentes estados de oxidação em seus ciclos catalíticos. Dois tipos de complexos dimanganês que foram examinados em detalhes, e que mostram o envolvimento de estados de oxidação mais altos (isto é, maiores que  $Mn_2(III,III)$ ), são os complexos di- $\mu$ -oxosalen,  $[Mn^{IV}(salpn)(O)]_2$ , e o complexo aminosalen, os quais utilizam estados  $Mn_2(III,III)$  e  $Mn_2(IV,IV)$  no ciclo catalítico. Os ligantes citados são tetradentados e a quinta coordenação do complexo permite a formação da espécie bismanganil ( $Mn^{IV}=O$ ) no final da reação de dismutação do peróxido, a qual presume-se ser a espécie catalítica. Observou-se que a protonação das pontes oxo no complexo  $[Mn^{IV}(salpn)(O)]_2$  aumenta o potencial de redução dos centros metálicos e inibe a atividade completamente (devido à inabilidade do peróxido de hidrogênio em oxidar o catalisador para o nível  $Mn_2(IV,IV)$ ). Essa verificação salienta a importância da protonação e desprotonação do ligante para a atividade catalítica. Até agora somente dois sistemas modelo funcionais foram relatados que usam baixa valência,  $Mn_2(II,II) \leftrightarrow Mn_2(III,III)$ , em ciclos similares aos da enzima. Por uma modificação do ligante  $H_2salpn$ , usando como reagente de partida o 2-hidroxipropano, alguns pesquisadores obtiveram uma série de complexos dimanganês,  $Mn_2(Salpn-O)_2X$ , na qual dois ânions  $\mu$ -alcóxido servem como ponte para os íons  $Mn_2(II,II)$  e  $Mn_2(III,III)$  [8].

## 1.2 Oxigenases

A oxigenação catalítica de alcenos, arenos e alcanos é extensamente utilizada por sistemas vivos. A oxigenase do citocromo  $P_{450}$  tem inspirado muitos estudos envolvendo porfirinas e complexos com o ligante salen (N,N-etilenobis(salicilidenoaminato)), como catalisadores para a transferência catalítica de oxigênio [12]. O estudo da ativação da ligação C-H de alcanos com catalisadores homogêneos, que mimetizam o sítio ativo das enzimas monoxigenases, tem sido intensificado recentemente e é uma importante área de pesquisa.

Nestes estudos, a busca de um catalisador para a inserção seletiva de um átomo de oxigênio de doadores de oxigênio, tais como hipoclorito de sódio (NaClO), iodosobenzeno (PhIO), dióxigênio ( $O_2$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e terc-butilidroperóxido (TBHP), em várias moléculas orgânicas sob condições brandas, tem-se intensificado. Para isto, o uso de complexos de metais de transição como catalisadores homogêneos é muito eficaz e seletivo [13].

Numerosas porfirinas de manganês (III) e ferro (III), incluindo o citocromo  $P_{450}$ , têm sido estudadas como catalisadores de mono-oxigenação. Embora consideráveis esforços tenham sido feitos para mimetizar o citocromo  $P_{450}$ , o qual tem um centro metalo-porfirínico como centro ativo, alguns exemplos têm sido relatados em complexos não-porfirínicos. O interesse em complexos não-porfirínicos, como catalisadores de ativação C-H, coincide com os relatos da existência de metano monoxigenases não-hêmicas [14]. Complexos não-heme, como complexos manganês base de Schiff, entre outros complexos, também têm sido desenvolvidos para catalisar epoxidação de olefinas [15].

Reações de oxo-transferência, catalisadas por complexos de metais de transição, são de grande importância em pesquisas inorgânicas. A oxidação de hidrocarbonetos usando complexos de metais de transição mediando reações, sob condições brandas, tem enorme interesse. Duas principais reações de oxidação, a epoxidação e a hidroxilação têm sido relatadas usando peróxido de hidrogênio como fonte de átomos de oxigênio e complexos de metais de transição como catalisadores. A epoxidação de olefinas é uma reação de relevância que tem numerosas aplicações em sínteses orgânicas [16]. Epóxidos são um dos mais versáteis e importantes intermediários para as sínteses de compostos orgânicos contendo oxigênio, tanto na indústria, quanto em laboratórios acadêmicos [15].



Nos estudos da ativação da ligação C-H, as metaloporfirinas têm sido usadas extensivamente por causa de seu parentesco direto com a oxidação enzimática no citocromo P<sub>450</sub>. No entanto, a exploração de sistemas não-porfirínicos tem também conduzido ao desenvolvimento de catalisadores-modelo interessantes [12]. Várias reações catalíticas usando-se complexos de rutênio com ligantes não-porfirínicos, por exemplo poliaminopolicarboxilato, bases de Schiff, ligantes polipiridil, etc. têm tido grande interesse por alguns pesquisadores. Complexos de rutênio, em virtude de suas amplas e extensas reversibilidade e acessibilidade a estados de oxidação, têm provado serem catalisadores úteis para a oxidação de grande variedade de substratos orgânicos usando diferentes oxidantes terminais. Da mesma forma, complexos de manganês que apresentam notáveis propriedades catalíticas para oxidação de hidrocarbonetos em condições homogêneas e heterogêneas, mostram ser potencialmente interessantes [17]. Havranek [12] tem relatado que complexos diamida de manganês são eficientes catalisadores para a oxigenação de ligações C=C e C-H.

A ativação da ligação C-H por catalisadores metalo-não-porfirínicos tem sido relatada predominantemente com complexos metálicos mononucleares. No entanto, Fish [14] reportou que quanto maior a nuclearidade do cluster, maior a atividade na catálise de conversão de ligações C-H em ligações C-OH.

Dentre os complexos de manganês usados como catalisadores, os complexos manganês – salen quirais combinados com doadores de oxigênio constituem uma nova família valiosa de sistemas homogêneos para epoxidação enantioseletiva de olefinas [13]. Sínteses simples, fácil manuseio, alta atividade e seletividade são algumas das vantagens associadas com os complexos Mn-Salen de Jacobsen [18], relatados para a epoxidação de uma extensa série de olefinas *cis* não funcionalizadas.

Um dos desafios mais significantes nesta área é a oxidação catalítica assimétrica de alcenos não-funcionalizados. Em 1992, Mukaiyama [19] relatou uma epoxidação enantioseletiva de olefinas não-funcionalizadas com oxigênio molecular, em presença de aldeídos alifáticos ramificados como redutores de sacrifício e, complexos Mn(III) quelatos opticamente ativos como catalisadores [20].

Em acilperoxos os complexos de manganês têm sido considerados intermediários reativos responsáveis pela enantioseletividade [20].

Apesar de, na década de 80, o estudo de oxidação ter envolvido principalmente sistemas usando manganês porfirinas, ou complexos base de Schiff, com vários agentes oxidantes, nos anos 90 o foco maior foi voltado a reações de oxidação catalisadas por compostos de manganês com ligantes diversos. Esses catalisadores, que usam peróxido de hidrogênio como átomo doador de oxigênio, apresentam uma série de vantagens visto que este oxidante é bastante disponível, barato e produz como subproduto somente água. Berkessel [21], usou peróxido de hidrogênio como oxidante terminal, devido a suas vantagens de baixo custo, reação em condições brandas e formação de água como subproduto. A principal descoberta associada com este oxidante, de qualquer modo, é o favorecimento da clivagem heterolítica da ligação O–O, com a concomitante formação da espécie reativa metal-oxeno, através da via de radicais destrutivos [21].

As reações de oxigenação biomiméticas, usando complexo metálico como catalisador, são geralmente muito mais eficientes quando um ligante com base-nitrogenada, como o imidazol, é adicionado como co-catalisador. Em muitos casos para uma epoxidação eficiente de cicloexeno, o catalisador Mn-ligante e uma base heterocíclica como imidazol devem estar presentes, tanto que na ausência de algum desses a reação não ocorre. O imidazol facilita a desprotonação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e doa elétrons para o metal facilitando a clivagem da ligação O–O do grupo hidroperóxido coordenado. O complexo manganês(III) decompõe  $\text{H}_2\text{O}_2$  e transfere um átomo de oxigênio para alcenos, via alta valência do intermediário  $\text{Mn(V)=O}$ , somente na presença de imidazol [22].

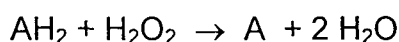
A aplicação sintética direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é, de qualquer modo, limitada principalmente para a epoxidação de alcenos ativos. Esta atividade branda é significativamente aumentada pela adição de vários catalisadores metálicos [16]. É realmente reconhecido que complexos de manganês e ferro são ambientalmente menos danosos que outros complexos de metais de transição, tornando assim estas catálises oxidativas ecologicamente interessantes [16,23]. Contudo o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de complexos de manganês pode levar a vários problemas relacionados à fácil dismutação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por estes complexos. Isto é presumível porque somente uma minoria de complexos de manganês tem sido explorada de modo eficiente para epoxidação de alcenos, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante [24].

Como muitos catalisadores de Mn e Fe são conhecidos particularmente pela sua efetividade na decomposição de peróxido de hidrogênio, esta decomposição pode ser suprimida. Alguns autores sugerem que, trabalhando-se em acetona a decomposição do oxidante é minimizada. Contudo, este solvente não é adequado para o uso em grande escala devido ao risco de formação de peróxidos cíclicos explosivos. Em alguns complexos a decomposição pode ser suprimida pela adição de oxalato, ácido oxálico ou ácido ascórbico como co-catalisadores, ou ancorando o complexo em um suporte sólido [25].

Uma grande ênfase tem sido dada ao estudo de catalisadores heterogêneos usando matrizes orgânicas e inorgânicas. Processos industriais utilizando catalisadores de metal de transição solúveis encontram o problema de recuperação do catalisador e dos produtos. Uma forma de sobrepujar este problema, e manter as vantagens dos catalisadores complexos de metais de transição, é imobilizar o catalisador a um suporte sólido inerte orgânico ou inorgânico. De qualquer modo, nos sistemas catalíticos suportados em polímeros, o número de sítios metálicos ativos é pequeno. Estas limitações poderiam ser minimizadas pelo uso de complexos metálicos polinucleares adequados, com número maior de centros metálicos ativos. Existe muito interesse na preparação e caracterização de complexos de manganês multinucleares como modelos para as propriedades estruturais, espectrais e funcionais de enzimas biológicas [16].

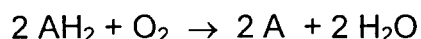
### 1.3 Peroxidases

As peroxidases catalisam a oxidação de uma extensa variedade de compostos (designados genericamente por AH<sub>2</sub>) por peróxido de hidrogênio:



Essas enzimas ocorrem em plantas, animais e microorganismos, e sua especificidades e funções biológicas variam com as fontes das enzimas. As peroxidases têm atraído atenção por causa de sua utilidade como catalisadores em exames clínicos e outras aplicações. Talvez a peroxidase mais conhecida seja a da raiz forte “horseradish root” (HRP) que, devido a sua larga especificidade para doadores de hidrogênio e sua alta eficiência catalítica, tem sido usada extensamente em determinações espectrofotométricas de materiais biológicos[26].

Em 1986 pesquisadores descobriram uma nova peroxidase produzida extracelularmente por um novo fungo hifomiceto, *Arthromyces ramosus*, a qual não apresenta o proveitoso potencial da HRP em teste clínicos. Mais recentemente, uma peroxidase similar foi também encontrada no filtrado de uma cultura de fungo basidiomiceto de tinta de cabelo, *Coprinus cinereus*. Ao longo desses últimos anos, raras foram as aplicações descobertas para estas peroxidases. Geralmente estes fungos conhecidos como fonte de peroxidase, em comparação à *horseradish root* peroxidase, não são tão eficientes para fins industriais. Apesar disso as estruturas primárias e terciárias dos fungos produtores de peroxidases citados têm também sido determinadas e têm-se obtido importantes informações sobre a especificidade e o mecanismo desta novas peroxidases. Muitas peroxidases são também conhecidas por catalisar as chamadas reações “peroxidase–oxigenase”, em que a enzima usa oxigênio molecular em lugar de peróxido de hidrogênio como aceptor de elétrons para a oxidação de um número limitado de substratos. ( $AH_2$  = NADH e/ou ácido diidroxifumárico) [26].



Em muitas peroxidases o centro de ferro cataliticamente ativo é coordenado por quatro átomos de nitrogênios pirrólicos e por um imidazol na posição axial. Estes doadores proximais são conhecidos por facilitar a heterólise O – O. Por essa razão imidazol e seus derivados, têm demonstrado benefícios como co-ligantes para epoxidações catalisadas por complexos de manganês, especialmente com peróxido de hidrogênio como fonte de oxigênio [21].

#### 1.4 Imobilização

Um dos maiores problemas na aplicação de complexos de metais de transição em sistemas homogêneos, como catalisador para epoxidação seletiva de olefinas, decorre de sua decomposição ou degradação. As vias de desativação incluem autooxidação, completa dimerização e formação de pontes  $\mu$ -oxo, e degradação oxidativa via formação de complexos  $\mu$ -oxo multinucleares. A diminuição da dimerização degradativa do sítio ativo tem sido conseguida por métodos, tais como, ancoragem covalente do complexo de metal de transição em uma matriz polimérica, imobilização de complexos de metais de transição dentro das estruturas dos poros de óxidos metálicos (por exemplo: sílica, alumina e dupla camada de

hidróxido) e ligantes dos metais de transição ancorados nas sílicas micelares (*sílicas – micelas - templated* - MTS). A heterogeneização de catalisadores homogêneos pode combinar a facilidade da separação do produto com a seletividade do complexo [13].

Metaloportirinas são bem conhecidas por sua atividade em processos catalíticos de oxidação seletiva com uma variedade de doadores de oxigênio (por exemplo iodosobenzeno (inorgânico), peróxidos (orgânicos) e dioxigênio). Uma recente direção nas pesquisa dentro das propriedades catalíticas tem sido a imobilização de porfirinas dentro de um suporte sólido. Poltowicz [27] mostrou que a imobilização faria o catalisador ser facilmente manuseado e separado do meio reacional, assim como ser possível estabilizar e/ou modificar a performance catalítica através da influência na quimioseletividade e na regioseletividade da reação. Uma variedade de suportes tem sido testados, incluindo suportes inorgânicos como aluminas, sílicas, zeólitas, argilas aniônicas e catiônicas, assim como orgânicos, como polímeros e resinas [27].

Com a imobilização de metais em zeólita são esperadas mudanças nas propriedades catalíticas e redox dos complexos formados. Assim acredita-se que nesse tipo de catalisador a ação catalítica dos complexos pode ser ampliada pelas propriedades dos suportes [28].

As zeólitas têm estrutura cristalina aberta, constituída de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , unidos pelos átomos de oxigênio que se encontram em seus vértices, e apresentam também metais alcalinos ou alcalino terrosos em sua composição. Existe uma grande variedade de estruturas de zeólita, conseqüência da flexibilidade da ligação Al-O-Si. Estas estruturas contêm uniformemente poros e canais da ordem de 4 a 13 Å. A existência de cátions trocáveis na extra-estrutura da zeólita provê estes materiais da possibilidade de inclusão de moléculas quimicamente interessantes. Zeólitas são capazes de reconhecer, discriminar e organizar moléculas com precisão de 1 Å. Existem zeólitas de ocorrência natural e sintéticas, como a zeólita hidratada NaY (ou seja  $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ ) [29] utilizada em nossos experimentos. O encapsulamento de metalocomplexos é obtido por impedimento espacial, pela difusão dos constituintes de complexos maiores através do sistema de poros da zeólita. Quando o complexo é formado, no entanto, ele não é capaz de difundir pelo sistema de poros, ficando preso, como no caso de barcos

em garrafas. Duas estratégias podem ser utilizadas: síntese do ligante dentro da cavidade zeolítica que já contém o íon metálico, ou a difusão do ligante através dos poros da zeólita com sua coordenação ao metal intracavidade [30]. A estratégia utilizada em nosso trabalho foi o método da difusão do ligante através dos poros da zeólita metalada com Mn(II).

### 1.5 Fotossistema II

Apesar deste trabalho não focar prioritariamente a modelagem e reatividade do fotossistema II, é interessante mencionar este sistema, já que alguns de nossos dados podem ser uma pequena contribuição a esse estudo, apresentando o comportamento do manganês frente às esferas de coordenação por nós estudadas.

Uma das mais importantes reações fotoquímicas na natureza é a oxidação fotossintética de água em dióxigênio. Esta reação é iniciada pela incidência de luz na clorofila especial,  $P_{680}$ , no complexo proteína chamado fotossistema II (que encontra-se na membrana tilacóide de cloroplastos) [5]. Este “dispositivo”, chamado fotossistema II (PSII), tem um sítio ativo contendo manganês que pode converter moléculas de água coordenadas a dióxigênio ( $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$ ).

A decomposição fotossintética da água com formação de oxigênio ( $2 \text{ H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 4 \text{ H}^+ + \text{O}_2$ ) é considerada a reação mais importante e simples descrita neste momento no planeta. A importância dessa reação deve-se ao fato da manutenção da vida no planeta pelo oxigênio liberado desta reação através da fotossíntese. Contudo, há 2,7 bilhões de anos atrás esta reação foi o fator mais poluente para o meio ambiente daqueles dias. O oxigênio foi sendo formado ao ser descartado pelos sistemas biológicos procariontes em sua tentativa de consumir água como possível fonte de energia (alimento). Este poluente ( $\text{O}_2$ ) destruía o ambiente atmosférico que era formado por  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Como resultado desta troca, o próximo passo da evolução iniciou-se com a criação de sistemas biológicos maiores e mais complicados, primeiro plantas, em seguida animais e seres humanos. Tem-se descrito que seres humanos são o mais evoluído e perfeito sistema biológico do planeta. Sabe-se que as plantas podem sobreviver sem a presença do homem, mas o homem não poderia sobreviver sem a presença das plantas, já que os seres humanos em comparação às plantas têm um defeito fundamental, não possuem

cloroplastos. Nos fatores químicos implicados na reação citada anteriormente, pode-se constatar que um metal, isto é, o manganês representa uma função chave. Ele catalisa a clivagem de água em um complexo que evolui oxigênio (CEO). Além disso, sabe-se que o manganês é um elemento essencial em muitos outros processos biológicos. Em relação ao manganês, duas funções principais podem ser distinguidas: no estado de oxidação IV, Mn atua como um ácido de Lewis e nos estados de oxidação III e IV como um catalisador oxidativo. Nas enzimas o manganês aparece nos estados de oxidação  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  [31].

A partir de análises elementares observa-se que quatro centros manganês compõem o sítio ativo do PSII. Contudo, se todos os quatro átomos estão envolvidos no processo de oxi-redução, ainda não está claro. O arranjo destes quatro íons de manganês no PS II e o mecanismo de oxidação da água têm sido intensamente investigado há vários anos [5]. As informações obtidas pelos estudos biofísicos são usadas como ponto de partida para químicos inorgânicos que estão tentando modelar o sítio ativo do PS II. Alguns pesquisadores estão sintetizando clusters oxo-manganês variando a nuclearidade, ligações e pontes-oxo. Estes estudos sistemáticos em clusters oxo-manganês têm sido úteis na compreensão de alguns aspectos da enzima nativa [5].

## 2 - OBJETIVOS

- Síntese e caracterização de complexos de manganês com os ligantes bis(2-metilpiridil)amina, bmpa; N-(2-hidroxibenzil) ácido aminoacético, H<sub>2</sub>bac e ácido[(2-hidroxifenilmetil)2-amino]-3-(1H-imidazol-4il)] propanóico, H<sub>2</sub>bhis;
- Imobilização de alguns compostos de manganês em zeólitas;
- Estudo da ação catalítica dos compostos de coordenação obtidos em sistemas homogêneos e heterogêneos, frente à reação de oxidação de alcenos;
- Estudo comparativo da reatividade dos compostos de coordenação em meio homogêneo e heterogêneo frente à decomposição de peróxido de hidrogênio, como modelos para as metaloproteínas catalases.



### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e solventes utilizados

**Tabela 1** – Materiais, reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagentes e Solventes	Marca
2(aminometil)piridina	Aldrich
2-(piridilcarboxialdeído)	Aldrich
Acetato de Manganês tetraidratado	Cirq
Acetato de sódio	Hoeschst
Acetonitrila G.E.	Aldrich
Ácido sulfúrico concentrado	Synth
Argônio	White Martins
Bicarbonato de sódio	Cinética Química
Borohidreto de sódio	Vetec
Cicloexeno*	Aldrich
Cicloexenol	Aldrich
Cicloexenona	Aldrich
Cloreto de manganês(II)	Vetec
Cloreto de sódio	Cinética Química
Diclorometano C.	Aldrich
Diclorometano G.E.	Aldrich
Diclorometano P.A.	Vetec Química Fina Ltda.
Diclorometano P.A.	Grupo Química
Etanol P.A.	Biotec
Éter etílico	Nuclear

**Continuação- Tabela 1** – Materiais, reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Hexafluorofosfato de amônio	Sigma
Metanol P.A.	Nuclear e Reagen
N-(2-hidroxibenzil)ácido aminoacético (H <sub>2</sub> bac) e ácido[(2-hidroxifenilmetil)-2-amino]-3-(1H-imidazol-4-il)propanóico (H <sub>2</sub> bhis)	Cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Augusto Suzin Ceccato da UFSC
Octanol	Aldrich
Perclorato de sódio	Vetec Química Fina Ltda.
Hexafluorofosfato de tetrabutil amônio	Aldrich
Tolueno	Synth

OBS: \* Somente o cicloexeno foi purificado previamente.

### 3.2 Equipamentos utilizados:

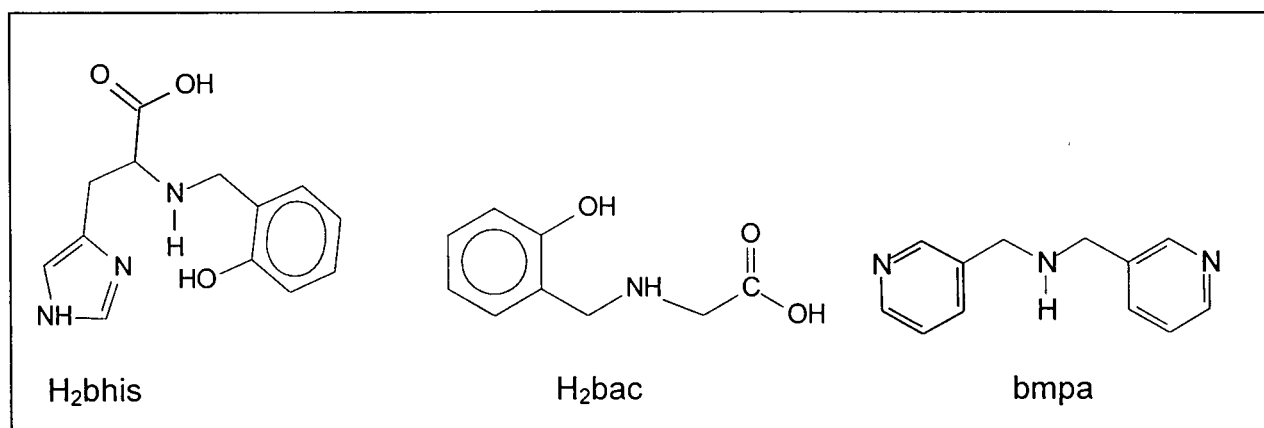
- ♦ Equipamentos do Departamento de Química da UFPR utilizados para realizar as caracterizações:
  - Phmêtro – Digimed – DM – 20.
  - Condutivímetro – Digimed – DM – 31.
- Espectrometro de Ressonância Paramagnética eletrônica - espectrofotômetro Bruker ESP 300;
  - Espectrofotômetro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier BOMEM modelo Hartmann & Braun Mb-Série Michelson.
  - Espectrofotômetro de faixa ultravioleta-visível modelo HP 8452.
  - Potenciostato/galvanostato PARC 273A.
  - Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-14B – cromatopac C-R6A –Shimadzu.
  - Ultra-som- ULTRA SONIC – cleaner –1450 USC-UNIQUE.
- ♦ Equipamento do Instituto Tecnológico Central de Pesquisa e Desenvolvimento LAC-TEC conveniado com a UFPR na época do desenvolvimento do trabalho.
  - Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer 4100-1319 para quantificação de manganês.

- ♦ Equipamento do Departamento de Química da UFSC utilizado para realizar as caracterizações:
- Quantificação de Carbono, hidrogênio e nitrogênio realizadas em analisador elementar de CHN Perkin Elmer 2400.

### 3.3 Sínteses

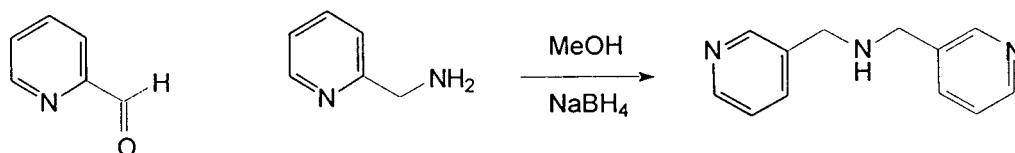
Os ligantes utilizados para as sínteses dos compostos de manganês são os apresentados abaixo.

**Figura 2:** Estruturas dos ligantes usados nas sínteses dos compostos de manganês.



#### 3.3.1 Síntese do ligante bmpa

O ligante 2-(metilpiridil)amina (bmpa) foi sintetizado segundo a rota descrita a seguir [32].

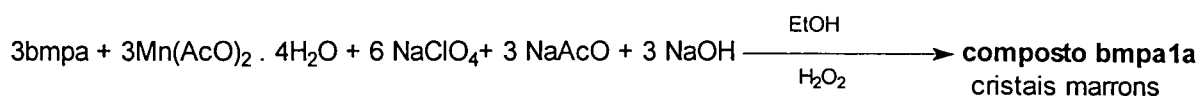


Em 50 mL de metanol, sob banho de gelo, foram misturados 4,8 mL (0,05mol) de 2-(piridilcarboxialdeído) e 4,5 mL (0,05mol) de 2-amino-metil-piridina, sob agitação magnética por 1 hora. Adicionou-se lentamente 1,77 g de borohidreto de sódio. A solução permaneceu sob agitação por mais 30 minutos, em seguida foi reduzido o volume da solução castanho claro obtida em evaporador rotatório. Obteve-se um óleo escuro, que foi redissolvido em 50 mL de clorofórmio passando então por um processo de extração em 5 vezes com 50 mL (cada extração) de uma solução Brine (200 mL com 22 g NaCl/ 1,92g NaHCO<sub>3</sub> em pH=7), controlando o pH da solução

aquosa com auxílio de papel tornassol até pH igual a sete. Realizado o processo de extração, novamente o volume da solução castanha foi reduzida em evaporador rotatório, obtendo-se o bis(2 metilpiridil)amina (bmpa) na forma de um óleo castanho.

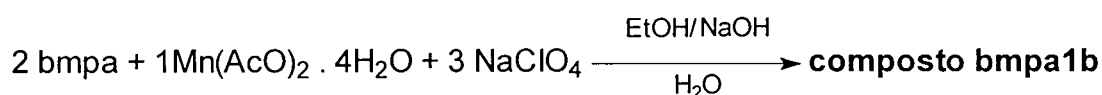
### 3.3.2 Síntese do Composto de Coordenação com o ligante bmpa:

#### 3.3.2.1 Síntese a: Síntese com Obtenção de Cristais.



O aluno Felipe Tavares [33] de iniciação científica solubilizou, com auxílio de agitação magnética, 3 mmol(0,5970g) do ligante bmpa em 40 mL de etanol, obtendo-se uma solução levemente vermelho-alaranjada. Sobre esta solução foram adicionados os sais solubilizados em água tendo estes as seguintes quantidades: 3mmol (0,7353g) de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 1 mL de água; 3mmol (0,1200) de NaOH em 1 mL de água; 3mmol (0,4083g) de NaAcO em 1 mL de água. Logo após a adição dos sais, adicionou-se 3gotas de peróxido de hidrogênio e manteve-se a mistura sob agitação até completa dissolução dos reagentes, em seguida adicionou-se 6mmol (0,7346g) de  $\text{NaClO}_4$ . Após agitação e completa dissolução obteve-se uma solução marrom escura, que permaneceu em repouso por dois dias até precipitação de um sólido cristalino juntamente com o precipitado amorfo. Estes cristais foram separados da solução através de catação. Após retirados da solução, os cristais foram limpos com acetona, secos e enviados para análise de difração de raios-X [33].

#### 3.3.2.2 Síntese b: Síntese com Obtenção de Sólido Amorfo.



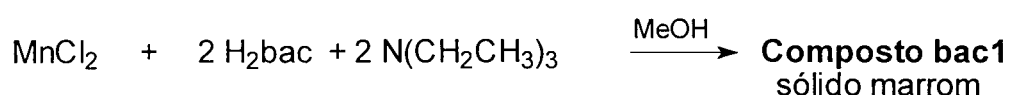
Utilizou-se 8 mmol de ligante na forma de um óleo (1,5907 g), o qual foi solubilizado em 30 mL de etanol com o auxílio de agitação magnética. Adicionou-se 4 mmol (0,9803 g) de acetato de manganês tetraidratado, e 12 mmol (1,8410g) de perclorato de sódio dissolvido em 7 mL de água destilada. Manteve-se a mistura reacional sob agitação até completa homogeneização. Após homogeneização deixou-se a mistura em repouso para precipitação do complexo. Passados cinco dias havia pouco sólido marrom formado. Para aumentar a formação de sólido foi

acrescentada água, a qual provocou a turvação da solução, a formação de pequenas bolhas de gás, e a formação de pequena quantidade de sólido floculento marrom. O pH medido da solução obtida era de 4,3. Como a síntese do ligante foi efetuada na presença de ácido para obtenção do sal hidrocloreto, o pH foi corrigido pela adição de NaOH (40%*m/v*) até 7,9. Imediatamente ocorreu turvação e formação de grande quantidade de sólido marrom (bmpa1b) o qual foi retirado da solução através de filtração e armazenado para análises posteriores o rendimento aproximadamente de 70 %.

### 3.3.3 Síntese do ligante H<sub>2</sub>bac

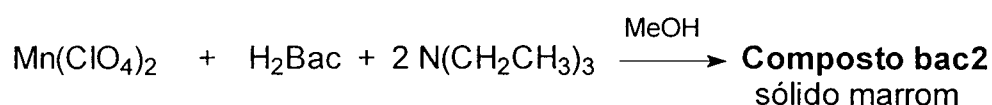
A síntese do ligante H<sub>2</sub>bac foi realizada pelo professor Augusto Ceccato da Universidade Federal de Santa Catarina e cedido gentilmente para a realização deste trabalho, a publicação da síntese deste ligante até o momento não foi realizada, fato este que nos compromete a não divulgá-la.

### 3.3.4 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bac e cloreto de manganês (II) (composto bac1)



Dissolveu-se parcialmente 2 mmol (0,3625 g) do ligante H<sub>2</sub>bac em 40 mL de metanol, sob refluxo. Foram adicionados 2 mmol (0,2021g) da base N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, e 1 mmol (0,1993g) de MnCl<sub>2</sub> (dissolvido em 3 mL de metanol). Com a adição do metal ocorreu imediatamente a total solubilização do ligante e o escurecimento do meio de incolor para uma coloração marrom escuro. Depois de 1 hora sob agitação magnética, e refluxo, a reação manteve-se estável. Após esse período havia a formação de pequena quantidade de sólido, o qual foi filtrado, lavado com éter e seco em estufa a 50°C (bac1). Rendimento aproximadamente 1%.

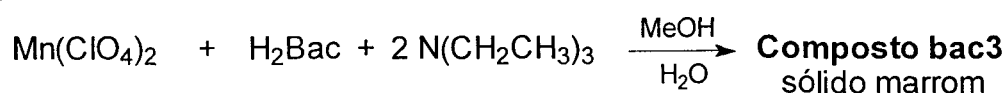
### 3.3.5 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bac e perclorato de manganês (II) (composto bac2)



**Esquema 1** – Síntese com perclorato de manganês(II) e H<sub>2</sub>bac.

Acrescentou-se 1 mmol (0,1823 g) do ligante H<sub>2</sub>bac em 30 mL de metanol e aqueceu-se a solução sob refluxo para facilitar sua solubilização. Mesmo com a solubilização incompleta do ligante acrescentou-se 2 mmol (0,2098g) de N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 1 mmol (0,2550g) de Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dissolvido em 5 mL de metanol. Imediatamente ocorreu a total solubilização do ligante e o escurecimento do meio reacional que passou de branco translúcido para uma coloração marrom escuro. Depois de 3 horas sob agitação magnética e refluxo a reação manteve-se estável. Transferiu-se a mistura reacional para um béquer e a solução foi mantida em repouso durante alguns dias para precipitação do complexo, após os quais ocorreu a formação de sólido marrom. O sólido formado foi retirado da solução através de filtração, lavado com éter etílico e seco ao ar, lavado uma segunda vez com metanol, seco ao ar, e armazenado para posteriores caracterizações. Rendimento aproximadamente 10%.

### 3.3.6 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bac e perclorato de manganês (II) na presença de água (composto bac3).

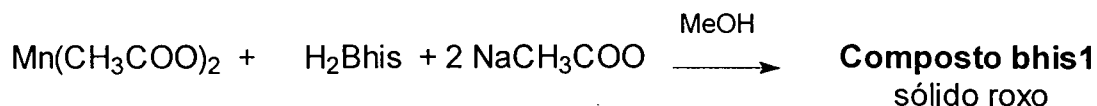


Acrescentou-se 1 mmol (0,1823 g) do ligante H<sub>2</sub>bac em 30 mL de metanol e aqueceu-se a solução sob refluxo para facilitar sua solubilização. Como a solubilização do ligante havia sido incompleta adicionou-se 2 mL de água destilada. Após alguns instantes acrescentou-se 2 mmol (0,2098g) de N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 1 mmol (0,2550g) de Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dissolvido em 5 mL de metanol. Imediatamente ocorreu o escurecimento da suspensão de branco translúcido para uma coloração marrom escuro e todo ligante solubilizou-se. Depois de 3 horas sob agitação magnética e refluxo ocorreu a formação de um sólido de coloração marrom (bac3), o qual foi retirado da solução através de filtração, lavado com metanol, seco em estufa a 50°C e armazenado para caracterizações. Rendimento aproximadamente 20%.

### 3.3.7 Síntese do ligante H<sub>2</sub>bhis

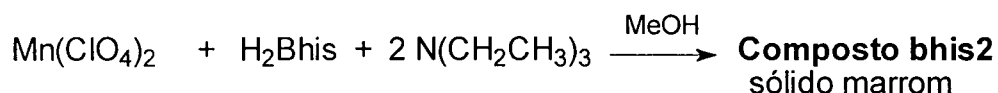
A síntese do ligante H<sub>2</sub>bhis foi realizada pelo professor Augusto Ceccato da Universidade Federal de Santa Catarina e cedido gentilmente para a realização deste trabalho, a publicação da síntese deste ligante até o momento não foi realizada, fato este que nos compromete a não divulgá-la.

### 3.3.8 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bhis e acetato de manganês(II) na presença de acetato de sódio (composto bhis1).



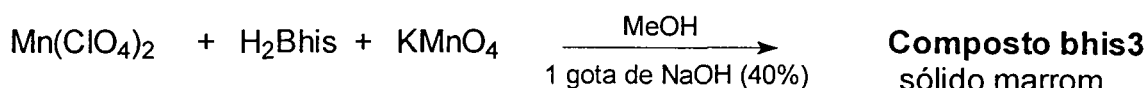
1mmol de ligante H<sub>2</sub>bhis (0,2626g) foi parcialmente dissolvido em metanol. Acrescentou-se 1 mmol de Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (0,2493g) e a solução ficou com uma coloração marrom. Em seguida adicionou-se de 2 mmol de NaCH<sub>3</sub>COO (0,1652g). Filtrou-se a solução para retirar o ligante não solubilizado e deixou-a em repouso durante alguns dias para precipitação do complexo. A solução secou ao ar e o resíduo foi lavado com diclorometano, onde ocorreu a formação de duas fases, uma de coloração violácea e outra de coloração amarronzada. Na fase de cor violácea ocorreu a formação de pequenos cristais de coloração preta (bhis1). Estes foram selecionados e armazenados em tubos capilares lacrados para posteriores caracterizações. Rendimento aproximado 1%.

### 3.3.9 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bhis e perclorato de manganês(II) (composto bhis2).



Iniciou-se a síntese através da dissolução 1 mmol do ligante H<sub>2</sub>bhis (0,2666g) sob aquecimento em refluxo e agitação magnética em 35 mL de metanol. Acrescentou-se, em seguida, 2 mmol de N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,2129 g) e 1mmol de Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,2557g). Imediatamente a suspensão começou a escurecer passando de branco translúcido para uma coloração marrom escuro. Depois de 4 horas sob agitação magnética e refluxo, a reação manteve-se estável. Filtrou-se a solução para retirar o excesso de ligante não solubilizado e manteve-se a mistura reacional em repouso em um béquer durante alguns dias para precipitação do complexo. O primeiro sólido formado foi seco em estufa, lavado com metanol e diclorometano, seco novamente e armazenado para posteriores análises (bhis2). Rendimento aproximado 1%.

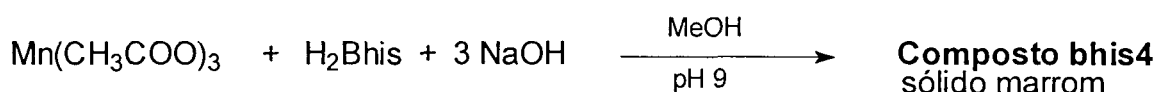
### 3.3.10 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bhis e perclorato de manganês(II) na presença de permanganato de potássio em meio básico (composto bhis3).



1 mmol de ligante H<sub>2</sub>bhis (0,2595g) foi parcialmente dissolvido em metanol. Acrescentou-se 1 mmol de Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,2619g) e gotejou-se 5 mL de KMnO<sub>4</sub> 0,1mol/L (para tornar o meio reacional mais oxidativo). A suspensão passou para uma coloração levemente marrom. Em seguida acrescentou-se 1 gota de NaOH (40%*m/v*) o que provocou a modificação da coloração da solução para marrom escuro. Filtrou-se a suspensão para retirar o ligante não solubilizado e manteve-se a mistura reacional em repouso para precipitação do complexo. O sólido formado foi seco em estufa, lavado com clorofórmio e diclorometano (o filtrado apresentou coloração violácea semelhante à solução obtida para o sólido bhis1), seco novamente e armazenado para posteriores análises (bhis3). Rendimento aproximado 1%.

Obs.: Apesar do risco de formação de óxido de manganês, o meio básico foi utilizado para aumentar a solubilidade do ligante, que torna-se totalmente solúvel em meio básico.

### 3.3.11 Síntese usando o ligante H<sub>2</sub>bhis e acetato de manganês(III) em meio básico (composto bhis4).



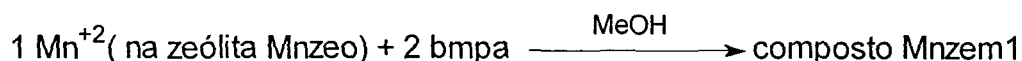
1 mmol de ligante H<sub>2</sub>bhis (0,2611g) foi parcialmente solubilizado em metanol. Acrescentou-se 3 mmol de NaOH (0,1237g) e 1 mmol de Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> (0,2697g). A suspensão passou para uma coloração marrom escuro. Filtrou-se a suspensão para retirar o ligante não solubilizado e manteve-se a mistura reacional em repouso para precipitação do complexo. O sólido formado foi seco em estufa, lavado com clorofórmio e metanol, seco novamente e armazenado para posteriores análises (bhis4) Rendimento aproximado 1%.



### 3.4 Imobilização do complexo de manganês com o ligante bmpa em zeólita NaY:

#### 3.4.1 Formação do complexo intracavidade com o ligante bmpa em solvente metanol:

Pesou-se 0,52 g de zeólita Y previamente metalada com 4,2% de Mn(II) (Mnzeo)[34].

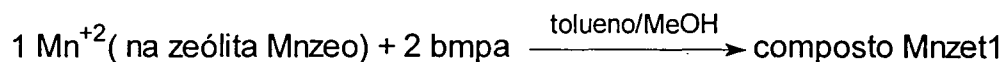


Dissolveu-se 0,8 mmol de ligante (0,16 g) em 40 mL de metanol, sob agitação magnética com aquecimento de 60°C até que fosse estabelecido refluxo. Após início do refluxo adicionou-se à solução 0,52g de Mnzeo (0,38 mmol de Mn(II)) dissolvida em 35 mL de metanol. A mistura tinha coloração amarela. Depois de 8 horas de refluxo a coloração da solução manteve-se amarela. Centrifugou-se a mistura. Após centrifugação levou-se o sólido (Mnzem1) para secagem em estufa a 50°C por 2 dias. Retirou-se uma amostra para enviar à absorção atômica e análise elementar. O sólido Mnzem1, de cor amarelada, foi lavado em soxhlet com 160mL de solvente diclorometano por 6 horas, centrifugado, em seguida seco em estufa por 2 dias. O solvente apresentou coloração amarela característica do ligante dissolvido. Separou-se uma amostra do sólido (Mnzem2), lavado e seco, para enviar à absorção atômica e análise elementar. O sólido Mnzem2 foi lavado em soxhlet com 150mL de solvente metanol por 9 horas, centrifugado, em seguida seco em estufa por 24 horas. O solvente apresentou coloração incolor. Separou-se uma amostra do sólido (Mnzem3), lavado e seco, para enviar à absorção atômica e análise elementar.

Obs.: O solvente metanol foi escolhido para o encapsulamento, pois neste solvente o ligante é solúvel.

### 3.4.2 Formação do complexo intracavidade com o ligante bmpa em mistura de solventes tolueno/metanol:

Pesou-se 0,3297 g de zeólita Y previamente metalada com 4,2% de Mn(II) (Mnzeo).



Dissolveu-se 0,5 mmol de ligante (0,10g) em 3 mL de metanol, adicionou-se 37mL de tolueno sob agitação magnética e levou-se a mistura para refluxo com aquecimento de 90°C. Assim que ocorreu o refluxo adicionou-se à mistura 0,3497g de Mnzeo (0,25 mmol de Mn(II)) em suspensão em 30mL de tolueno. A mistura ficou com coloração amarela. Depois de 2 horas de refluxo a cor da solução manteve-se amarela e observou-se redução do volume de solvente, adicionou-se então aos poucos mais 75 mL de tolueno e 5mL de metanol. Passadas 12 horas de refluxo a solução continuava amarela. A mistura foi centrifugada e guardou-se o sobrenadante. Após centrifugação o sólido (Mnzet1) foi seco em estufa a 50°C por 24 horas. Retirou-se uma amostra para enviar à absorção atômica e análise elementar. O sólido Mnzet1, de cor amarelada, foi lavado em soxhlet com 150 mL de solvente diclorometano por 6 horas, em seguida seco em estufa por 2 dias . O solvente apresentou coloração amarela característica do ligante dissolvido. Separou-se uma amostra do sólido (Mnzet2), lavado e seco, para enviar à absorção atômica e análise elementar. O sólido Mnzet2 foi lavado em soxhlet com 150mL de solvente metanol por 10 horas, em seguida seco em estufa por 5 dias. O solvente apresentou coloração incolor. Separou-se uma amostra do sólido (Mnzet3), lavado e seco, para enviar à absorção atômica e análise elementar. Ao final de alguns dias, observou-se a formação de um sólido floculento marrom (**bmpazet**) no fundo do frasco onde guardou-se o sobrenadante obtido nesta síntese. Deixou-se o sólido secando ao ar e encaminhou-se para análise por infravermelho.

Obs.: O tolueno foi utilizado para favorecer condições mais energéticas para reação, o metanol continuou a ser utilizado devido a baixa solubilidade do ligante em tolueno.

### **3.4.3 Caracterizações dos sólidos obtidos nas sínteses e nas imobilizações.**

Os sólidos obtidos nas sínteses foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: espectroscopia eletrônica na região do UV-VIS, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, análise elementar de C, H e N, absorção atômica de Manganês, condutividade, difração de raios-X e eletroquímica (voltametria cíclica). Quanto aos sólidos imobilizados estes foram caracterizados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, análise elementar de C, H e N e espectrofotometria de absorção atômica de Manganês, condutividade elétrica.

## **3.5 Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos**

Os sólidos obtidos nas sínteses foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: espectroscopia eletrônica na região do UV-VIS, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, análise elementar de C, H e N, absorção atômica de Manganês, condutividade, difração de raios-X e eletroquímica (voltametria cíclica). Quanto aos sólidos imobilizados estes foram caracterizados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, análise elementar de C, H e N e espectrofotometria de absorção atômica de Manganês, condutividade elétrica.

### **3.5.1 Espectroscopia Eletrônica**

As soluções obtidas em solventes diversos para os compostos solúveis foram transferidas para cubetas de quartzo (1 ou 0,5 ou 0,1 cm de caminho óptico), seus espectros eletrônicos foram determinados de forma qualitativa e, quando possível, quantitativa. No caso dos compostos com baixa solubilidade selecionou-se o solvente que dissolvesse a maior quantidade de sólido por agitação manual a frio e/ou a quente ou, quando necessário, agitação magnética ou ultra-som. Para os sólidos pouco solúveis, cujas soluções apresentavam resíduos, a suspensão obtida foi filtrada antes da determinação dos espectros.

### **3.5.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho.**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em pastilha de brometo de potássio. Os compostos sintetizados foram secos em estufa

a 50°C, macerados com KBr previamente seco e comprimidos em prensa até formação de pastilha uniforme e compacta.

### 3.5.3 Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Para os compostos solúveis, ou mesmo pouco solúveis, suas soluções foram transferidas para tubos de quartzo e registrados seus espectros de RPE, inicialmente à temperatura ambiente e em seguida sob nitrogênio líquido (77K). No caso dos compostos com baixa solubilidade, após dissolução da máxima quantidade de sólido possível por agitação manual a frio e a quente, ou ainda agitação magnética ou ultra-som, a suspensão foi filtrada antes de ser transferida para tubos de RPE. Foram também determinados os espectro de RPE dos compostos no estado sólido à temperatura ambiente e a 77K.

### 3.5.4 Condutividade elétrica

Para as medidas de condutividade foram preparadas soluções em solventes escolhidos segundo a solubilidade de cada composto, como descrito no item 3.5.1. Para os compostos pouco solúveis determinou-se a condutividade em soluções saturadas e o resultado foi comparado com a condutividade do solvente puro como forma de determinar a presença ou não de eletrólito.

### 3.5.5 Voltametria cíclica

Para a obtenção das soluções dos compostos utilizou-se os mesmos procedimentos descritos na seção 3.5.1. Às soluções foi acrescentado o eletrólito suporte e a solução resultante foi desaerada com nitrogênio. As medidas foram efetuadas em velocidade de varreduras variáveis usando eletrodo de referência Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrodos de trabalho, platina e/ou carbono vítreo; eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> ou NaClO<sub>4</sub> 0,1mol/L; e concentração da espécie a ser analisada de aproximadamente 10<sup>-3</sup>mol/L.

### 3.5.6 Quantificação nos testes de reatividade, através de cromatografia gasosa.

As misturas reacionais foram injetadas em cromatógrafo gasoso, com temperatura inicial da rampa de aquecimento de 70°C e final de 200°C, com a rampa de aquecimento +3°C por minuto. Os resultados foram quantificados por detector de ionização de chama e transferidos para um registrador. As áreas dos picos foram

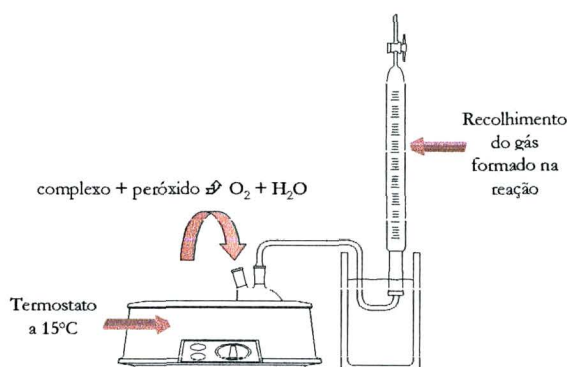
quantificadas através das áreas do padrão interno n-octanol. Os cálculos de rendimento foram feitos com o auxílio de uma curva de calibração (Anexo 2).

### 3.6 Testes de Reatividade dos Compostos Sintetizados.

#### 3.6.1 Estudos de reações de decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ para os compostos sintetizados como modelos funcionais para a metaloproteína Catalase.

Os testes de reatividade dos compostos, frente à propriedade de mimetizar a enzima catalase, foram realizados verificando a capacidade que os compostos possuem de decompor o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Deste modo foram feitas medidas volumétricas da evolução de dióxigênio durante as reações dos compostos de coordenação (bmpa1, bac1, bac2, bac3, bhis1, bhis2, bhis3 e bhis4) com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Um balão de 25mL com duas bocas, contendo 1mL de solução do complexo (~0,0013g de complexo em metanol; acetonitrila; dimetilformamida ou acetona) foi colocado em um banho de água termostatizado a 15°C. A uma das bocas do balão foi conectada, com o auxílio de mangueiras, a uma bureta preenchida com água, e a outra boca foi fechada com um septo de borracha como pode ser observado na Figura 3.

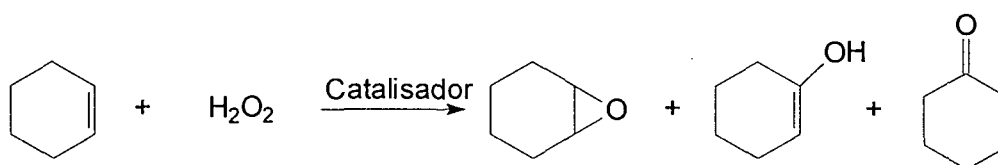
**Figura 3:** Aparato para recolhimento de gás obtido na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.



A reação foi ativada quando uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluído em concentrações apropriadas (4,9; 2,5; 1,8 e 1,25mol/L), em solventes orgânicos (metanol, acetonitrila ou dimetilforma-mida), foi adicionada no balão perfurando o septo com uma seringa de vidro, obten-do-se um volume reacional total de 2 mL. Os volumes de  $\text{O}_2$  gerado foram determinados em intervalos regulares de tempo de acordo com o desenvolvimento de cada reação. Nos casos em que uma base heterocíclica foi adicionada, imidazol (~0,14g) sólido foi introduzido no frasco reacional antes da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foram testados também o imidazol, o  $\text{MnO}_2$  e os sais de  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , como reações comparáveis aos sistemas

analisados. As proporções utilizadas e os rendimentos de cada reação estão apresentados no item resultados na Tabela 28.

### 3.6.2 Oxidação de substratos orgânicos- Catálise oxidativa de alcenos.



Inicialmente pesou-se aproximadamente 1 mg do composto utilizado como catalisador em um frasco, o qual foi desaerado por 10 minutos com gás inerte argônio. Montou-se uma coluna com alumina para tratar o cicloexeno. Passou-se 500  $\mu$ L de cicloexeno pela coluna, e em seguida desaerou-se por 10 minutos o cicloexeno com gás inerte argônio. Ao frasco contendo o catalisador desaerado adicionou-se o solvente (diclorometano ou acetonitrila) grau espectroscópico desaerado. Em seguida, adicionou-se o substrato cicloexeno e o peróxido de hidrogênio 30% (oxidante). Assim que a reação teve início o frasco reacional foi mantido sob resfriamento com banho de gelo e agitação magnética durante tempos variáveis.

Estes procedimentos foram repetidos para as reações sem catalisador e para as novas reações (de catálise) com variações nas proporções de reagentes e tempos de reação. Estas reações também foram realizadas utilizando como oxidante o iodosobenzeno, e alguns co-catalisadores como imidazol e ácido acético.

As proporções utilizadas e os rendimentos de cada reação são apresentados no capítulo de resultados nas Tabelas 24, 25 e 26.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.

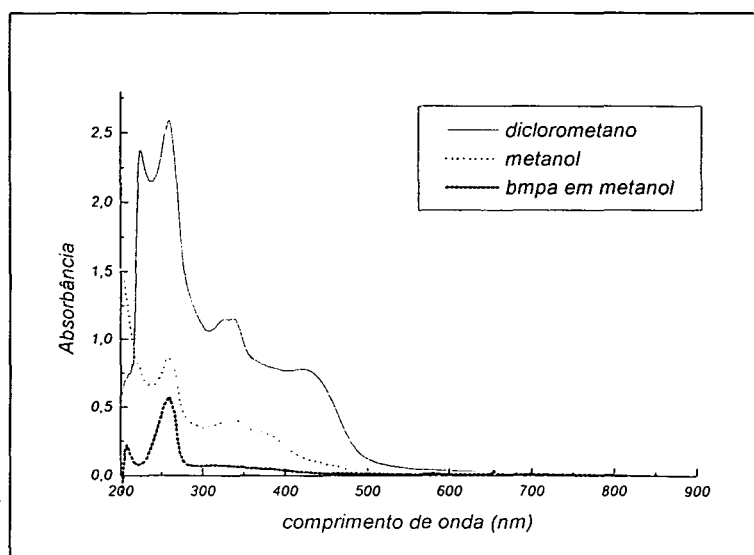
### 4.1 Caracterizações dos compostos de coordenação

#### 4.1.1 Caracterizações do Composto bmpa1 :

##### 4.1.1.1 Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram determinados nos solventes metanol e diclorometano. As transições observadas em metanol ocorreram em 260, 340 e 364 nm, como pode-se observar na Figura 4. As transições em 364 e 340 podem ser atribuídas a transições de transferência de carga (TCML  $Mn^{II} \rightarrow$  piridina). Já a transição em 260nm é atribuída a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos grupos piridina do ligante. No espectro eletrônico feito em diclorometano observaram-se transições em 420, 338 e 260 nm, como se pode observar na mesma figura. Observando a Figura 4 nota-se que as bandas de transferência de carga em 420 e 364 nm são bastante sensíveis ao efeito do solvente [35]. Em diclorometano elas se separam melhor que em metanol e a banda em menor energia apresenta um efeito batocrômico mais acentuado, formando dois ombros bem distintos. Para comparar as transições do ligante com as transições do metal o espectro do ligante também é apresentado na Figura 4. O espectro quantitativo não foi realizado devido a baixa solubilidade do composto nos solventes em que as bandas separam-se adequadamente para realizar o cálculo do valor do  $\epsilon$ .

**Figura 4:** Espectros eletrônicos qualitativos do ligante bmpa e do complexo em solventes diferentes

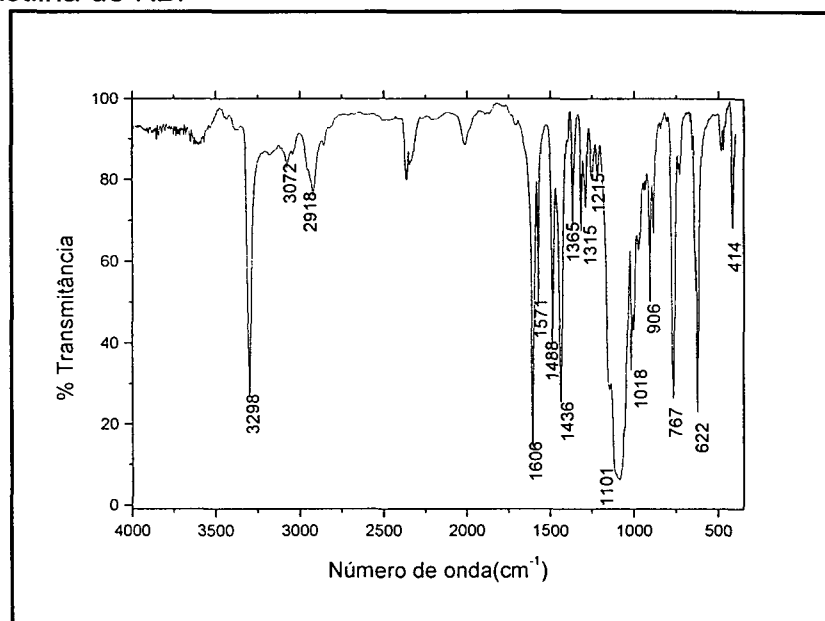




#### 4.1.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O espectro vibracional na região do infravermelho apresentou uma banda forte bem definida em  $3298\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramentos  $\nu(\text{N-H})$ . Observou-se transições intensas entre  $1101\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento  $\nu(\text{Cl-O})$  do contra-íon perclorato. Observaram-se também as vibrações características do ligante relacionadas na Tabela 2 [36].

**Figura 5:** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bmpa1 - Analisado em pastilha de KBr



**Tabela 2** - Atribuições do espectro vibracional na região do infravermelho apresentado na Figura 5.

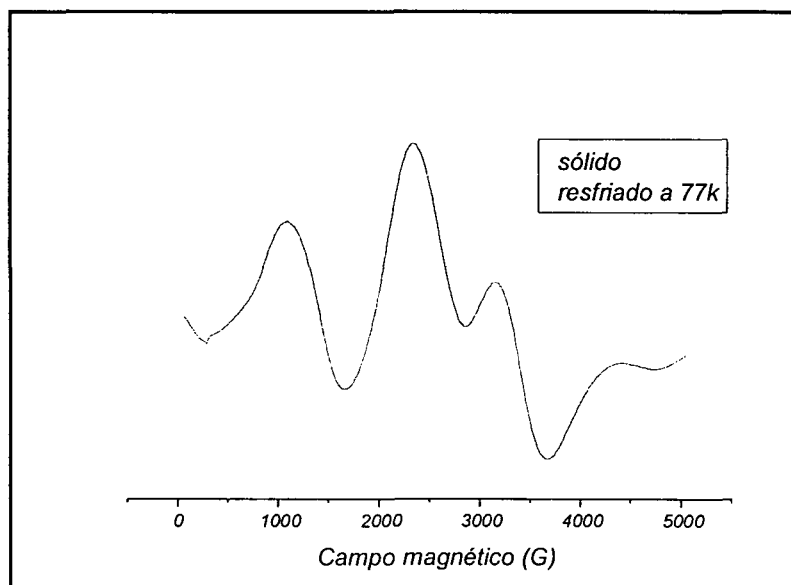
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3298	$\nu(\text{N-H})$
3072, 2918	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos e não aromáticos respectivamente
1606, 1571, 1488 e 1436	$\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$
1101, 1018	$\nu(\text{Cl-O})$
767, 622	$\delta(\text{C-H})$ de grupos piridina

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento.

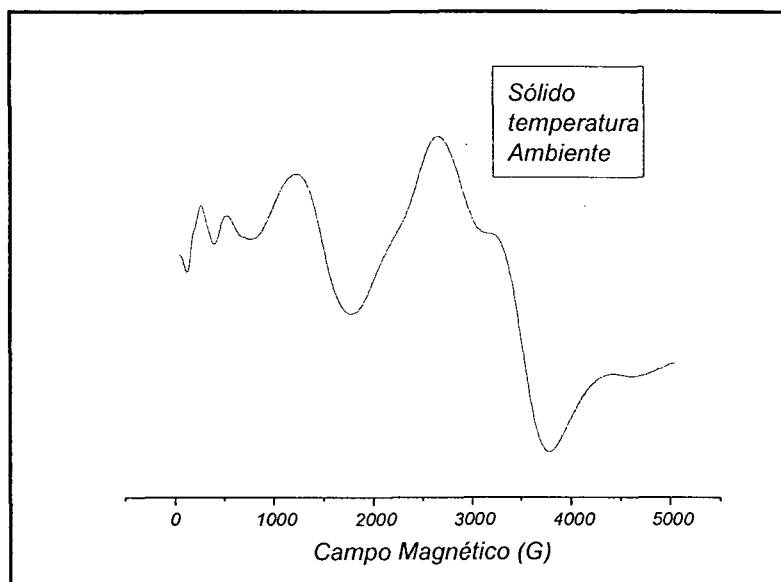
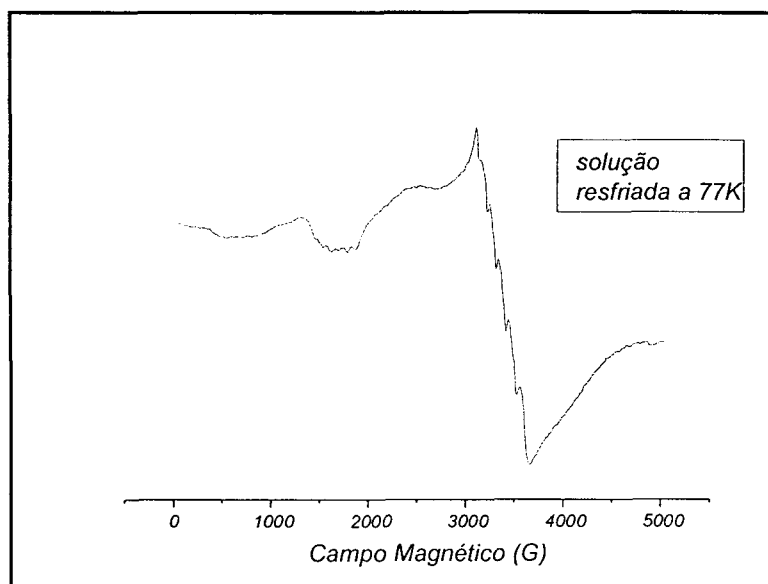
#### 4.1.1.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Os espectros de RPE do composto sólido, a 77K e temperatura ambiente, são apresentados nas Figura 6 e Figura 7, respectivamente, e o espectro da solução de metanol congelada a 77K está apresentado na Figura 8.

**Figura 6:** Espectro de RPE do sólido bmpa 1 resfriado a 77K



Os espectros do sólido indicam um complexo monomérico de Mn(II), de geometria octaédrica com distorção axial ( $\lambda$  próximo a zero, sendo  $\lambda=E/D$ , onde E e D são os parâmetros de desdobramento de campo zero rômico e axial, respectivamente)[37]. No espectro em solução congelada observam-se basicamente as mesmas transições com os desdobramentos hiperfinos (6 linhas em  $g=2$ ) devido à interação com  $^{55}\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $I=5/2$   $2nI+1=6$  linhas) que confirmam a formação de um monômero de Mn(II).

**Figura 7:** Espectro de RPE do sólido bmpa1 a temperatura ambiente**Figura 8:** Espectro de RPE do composto bmpa1 em solução de metanol congelada, a 77K.

#### 4.1.1.4 Eletroquímica (Voltametria cíclica)

Não se obteve resposta na voltametria cíclica feita em solução do complexo em acetonitrila grau espectroscópico, com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $\text{TBAPF}_6$ ) como eletrólito de suporte e velocidade de varredura 100 mV/s. Não foi observado nenhum sinal na faixa de -2,0 a +2,0 V. Os eletrodos de trabalho

utilizados foram de grafite e platina, o eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl.

#### 4.1.1.5 Condutividade

A condutividade molar para este sólido foi de  $248,84 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  no solvente acetonitrila. Segundo Geary [38] esse valor de condutividade corresponde a um eletrólito 2:1.

#### 4.1.1.6 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Os resultados de análise elementar indicam a formação do complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Os resultados calculados e experimentais são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H e N para o sólido bmpa1a.

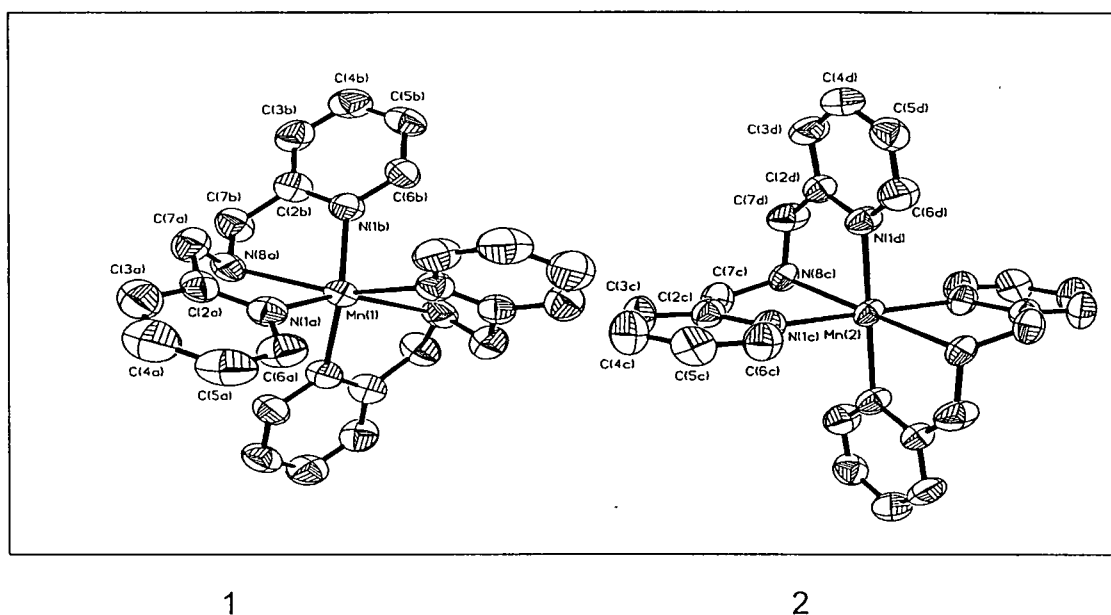
Composto	C	H	N
Experimental	40,29	3,46	10,87
Calculado para $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	44,19	4,02	12,88

#### 4.1.1.7 Difração de Raios-X

Na síntese do composto bmpa1a, segundo a rota descrita no item 3.3.2.1 obteve-se pequenos cristais que foram enviados para análise de difração de raios-X. A estrutura cristalina do monômero apresenta-se na Figura 9. A resolução da estrutura molecular por difração de raios-X do cristal obtido indica os ângulos e comprimentos de ligação apresentados na Tabela 4. Na célula unitária há duas moléculas  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bmpa})_2]^{2+}$  diferentes. Na molécula 1 o ligante está coordenado facialmente com os grupos amina e piridina *trans* entre si no plano equatorial. Já na molécula 2 os dois grupos amina estão *trans* entre si no plano equatorial. A coordenação mais simétrica do ligante na molécula 2 dá origem a uma simetria mais próxima a octaédrica com distâncias de ligações mais uniformes e ângulos de  $180^\circ$  para as ligações *trans* entre si.

**Tabela 4** - Ângulos e comprimentos de ligação para a estrutura de raios-X dos cristais de bmpa1.

	Molécula 1		Molécula 2
	Ângulos		Ângulos
N(1a)#1-Mn(1)-N(1A)	86,8(2)°	N(1c)-Mn(2)-N(1c)#2	180,0°
N(8a)#1-Mn(1)-N(8a)	133,8(2)°	N(8c)-Mn(2)-N(8c)#2	180,0°
	Comprimentos de ligação		Comprimentos de ligação
Mn(1) – N(1a)	2,246(5) Å	Mn(2) – N(1c)	2,227(4) Å
Mn(1) – N(1b)	2,214(4) Å	Mn(2) – N(1d)	2,222(4) Å
Mn(1) – N(8a)	2,339(4) Å	Mn(2) – N(8c)	2,274(4) Å

**Figura 9:** Ortep para representação da estrutura de raios-X do composto bmpa1.

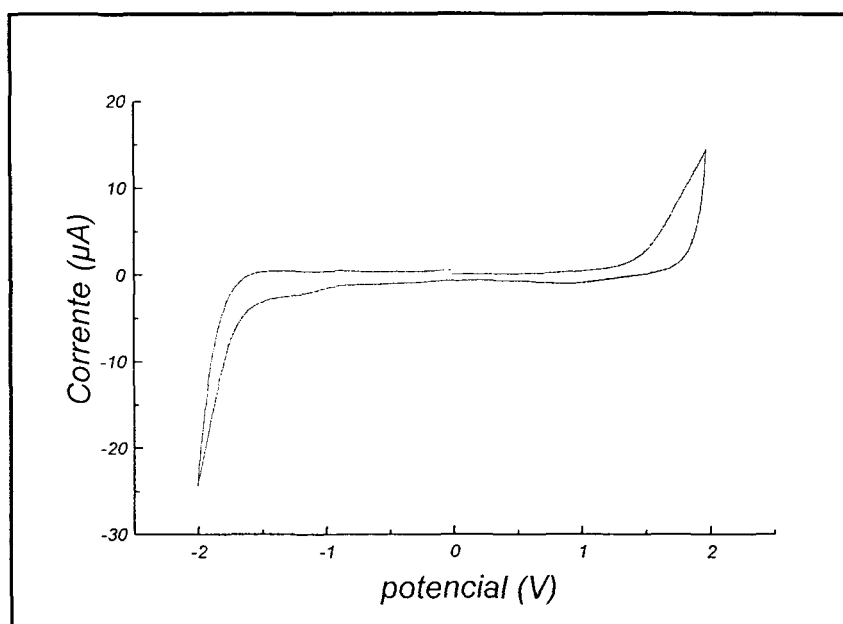
Obs.: Todos os comprimentos de ligação e ângulos estão apresentados no anexo 1.

#### 4.1.2 Caracterização do ligante H<sub>2</sub>bac

Apesar do ligante H<sub>2</sub>bac ter sido sintetizado pelo professor Augusto Ceccato da UFSC, sua caracterização foi efetuada para que seus dados pudessem ser comparados com as propriedades dos compostos de coordenação sintetizados.

O comportamento eletroquímico do ligante foi estudado através de solução aquosa. Não foram observados sinais redox, em eletrodo de platina, com eletrólito suporte perclorato de sódio, como pode ser observado na Figura 10.

**Figura 10:** Voltamograma cíclico do ligante H<sub>2</sub>bac, utilizando eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra eletrodo, platina; solvente, água; eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> 0,1mol/L; concentração da solução ~10<sup>-3</sup>mol/L velocidade de varredura 100mV/s.



O ligante H<sub>2</sub>bac possui um espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos de seu grupos funcionais como mostra a Tabela 5 e a Figura 11.

**Tabela 5** - Atribuição dos sinais característicos do ligante presentes no espectro vibracional na região do infravermelho.

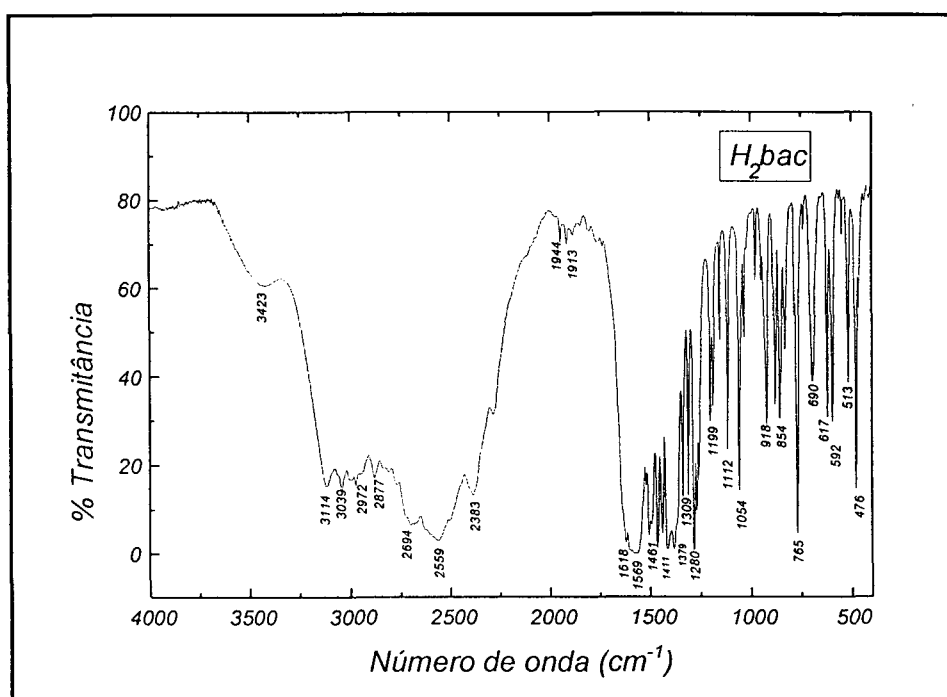
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3423	v(N-H) amina secundária
3039 e 3114	v(C-H)(arom.)
2972 e 2877	v(C-H) não aromático

**Continuação Tabela 5-** Atribuição dos sinais característicos do ligante presentes no espectro vibracional na região do infravermelho.

1618	$\nu(\text{C=O})$ ácidos com ligação hidrogênio intramolecular
1569 e 1461	$\nu(\text{C=C})$
1411	$\delta(\text{C-O-H})$ no plano
1379	$\delta(\text{O-H})$
1280	$\nu(\text{C-N})$ amina secundária
1199	$\nu(\text{C-N})$
1112, 1054, 1000 e 765	$\delta(\text{C-H})$ do anel 1:2substituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

**Figura 11:** Espectro vibracional na região do Infravermelho em pastilha de KBr do ligante  $\text{H}_2\text{bac}$ .



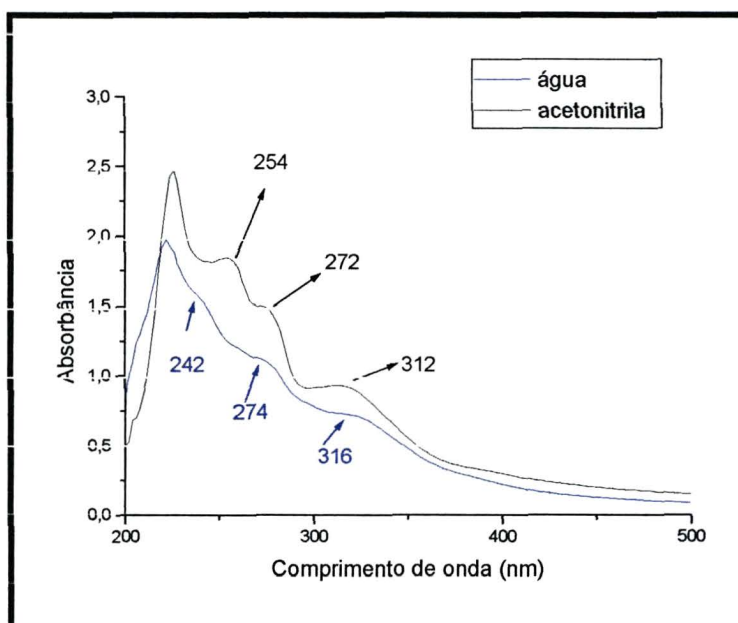
### 4.1.3 Caracterizações do Composto bac1 :

#### 4.1.3.1 Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico qualitativo do sólido bac1 em solventes acetonitrila e água é apresentado na Figura 12. Os espectros eletrônicos foram obtidos em solventes diferentes, acetonitrila e água, com a intenção de se observar as possíveis transições que o complexo poderia apresentar em diferentes solventes de polaridades distintas. As transições intensas observadas em comprimentos de onda em torno de 300nm são atribuídas a transições de transferência de carga ligante→metal. A variação dos máximos de absorção com a mudança dos solventes confirma essa atribuição.

A determinação do coeficiente de absorvidade molar para esse composto não foi possível devido à baixa solubilidade do sólido, o que impossibilitou a medida de um espectro quantitativo.

**Figura 12:** Espectro eletrônico do composto bac1 em diferentes solventes.

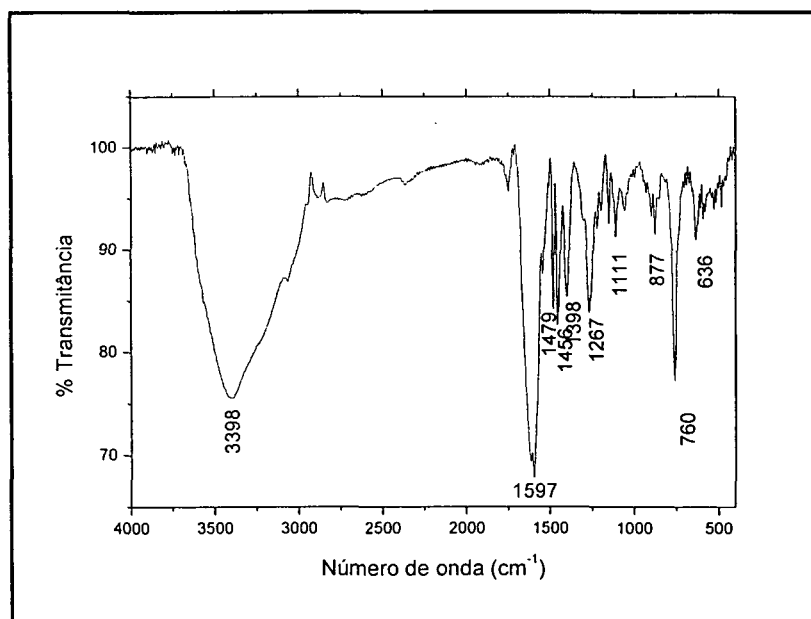


#### 4.1.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

O sólido bac1 possui um espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos dos grupos funcionais do ligante como mostra a Tabela 6. A observação da banda em  $1398\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a  $\delta(\text{C-O-H})$  do carboxilato do ligante, pode ser uma indicação da coordenação neste ponto do ligante ainda protonado.



**Figura 13:** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bac1 em pastilha de KBr.



**Tabela 6:** Atribuição dos sinais do espectro vibracional na região do infravermelho característicos do ligante no sólido bac1

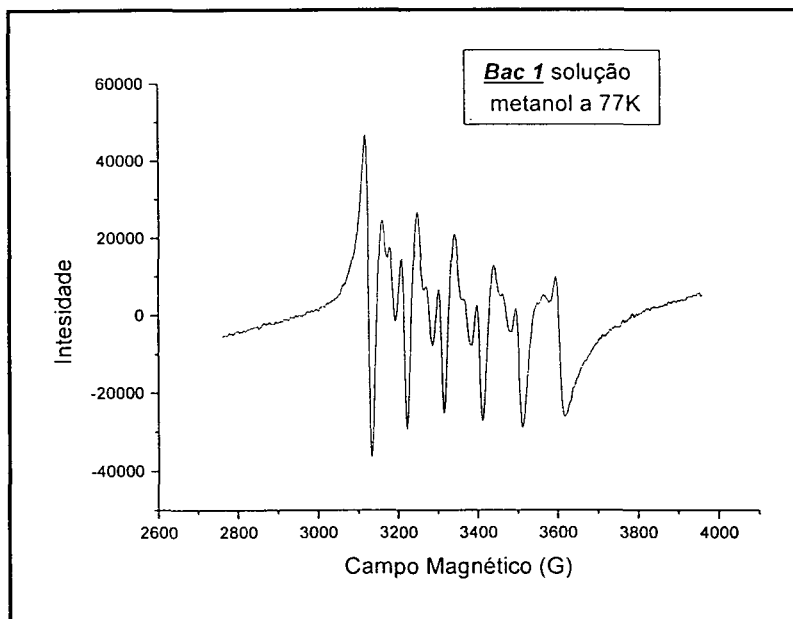
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1597	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1479 e 1456	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1398	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O})$
1267	$\nu(\text{C}-\text{N})$ amina secundária
1111 e 760	$\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel 1:2 substituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

#### 4.1.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O espectro de RPE em solução, a 77K, apresentou um sinal intenso em  $g=2,0$  desdobrado em 6 conjuntos de linhas,  $\text{Mn}(\text{IV})$  ( $I = 5/2$ ). O espectro em metanol a 77K em banda- X é consistente com um íon de spin  $3/2$  de compostos mononucleares de  $\text{Mn}(\text{IV})$ . O aparecimento de sinais para sistemas  $d^3$  dependem do parâmetro de campo zero. Quando o parâmetro axial  $D$  é pequeno ( $2D \ll h\nu$ ), o sinal em  $g=2$  é predominante, e o sistema é pouco distorcido. As linhas hiperfinas ( $a=95$ ) provêm do  $^{55}\text{Mn}^{\text{IV}} (I=5/2)$ , e a estrutura superhiperfina pode ser atribuída à presença das transições dos dubletos proibidos  $\Delta M_s = \pm 1$  e  $\Delta M_l = \pm 1$ . [39,40,41].

**Figura 14:** Espectro de RPE do composto bac1 em solução de metanol resfriado a 77K.



#### 4.1.3.4 Voltametria Cíclica

O experimento foi realizado várias vezes testando-se os eletrodos de trabalho de platina e carbono vítreo, em solução aquosa com eletrólito suporte perclorato de sódio, e em acetonitrila com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub>. Para nenhum dos voltamogramas obtidos observou-se alterações com relação a sua linha base obtida para a solução sem o complexo. A ausência de sinais pode ter origem na baixa solubilidade do composto, ou ainda ao fato do composto não ser ativo eletroquimicamente.

#### 4.1.3.5 Condutividade

Apesar da baixa solubilidade do composto bac1, foi medida uma condutividade de 113  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para a solução obtida. A água pura apresentava uma condutividade de 3,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que indica que o sólido corresponde possivelmente a um complexo iônico. A não solubilização completa impede o cálculo da condutividade molar.

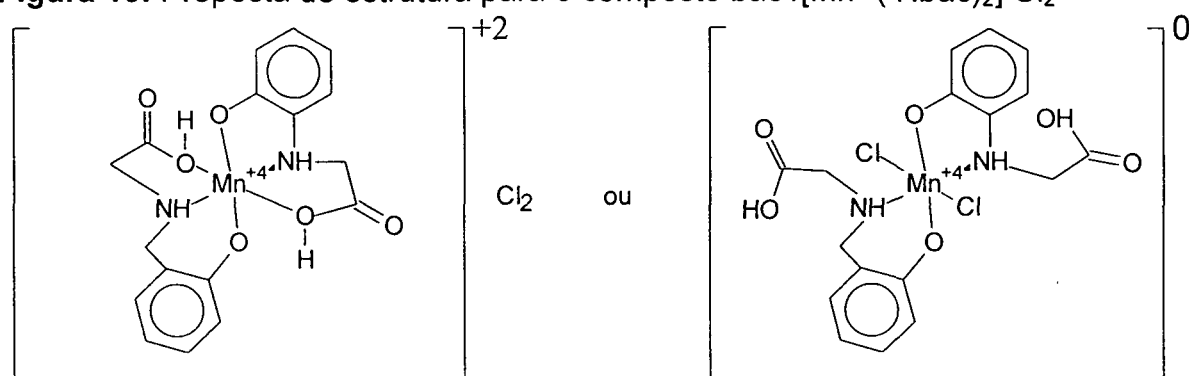
#### 4.1.3.6 Análise elementar

Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 7. São também listados os valores calculados, que são consistentes com a proposta de estrutura  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Hbac})_2] \text{Cl}_2$ , cuja estrutura proposta está apresentada na Figura 15.

**Tabela 7:** Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H, N e Mn para o sólido bac1.

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	45,10	4,22	5,04	13,07
Calculado para [Mn(Hbac) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ou [Mn(Hbac) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	44,47	4,15	5,76	11,39

**Figura 15:** Proposta de estrutura para o composto bac1[Mn<sup>IV</sup>(Hbac)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>



No entanto a proposta em que os cloretos estão como ligantes não corresponde ao que se observa na condutividade, mas devido a baixa solubilidade do composto fizemos esta segunda proposta.

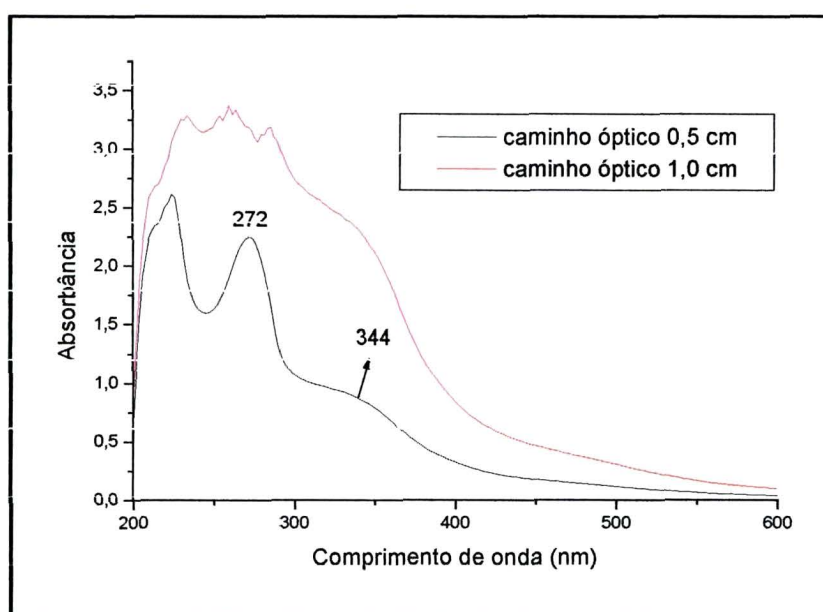
#### 4.1.4 Caracterizações do Composto bac2 :

##### 4.1.4.1 Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico, em metanol acidificado, apresentou uma transição em 344 nm, que pode ser atribuída a transições de transferência de carga (TCLM ligante→Mn), como pode ser observado na Figura 16.

O composto só pode ser solubilizado em soluções de metanol levemente acidificadas, sendo que soluções nessas condições foram usadas para análises.

**Figura 16:** Espectro eletrônico em diferentes caminhos ópticos do composto bac2, em metanol.



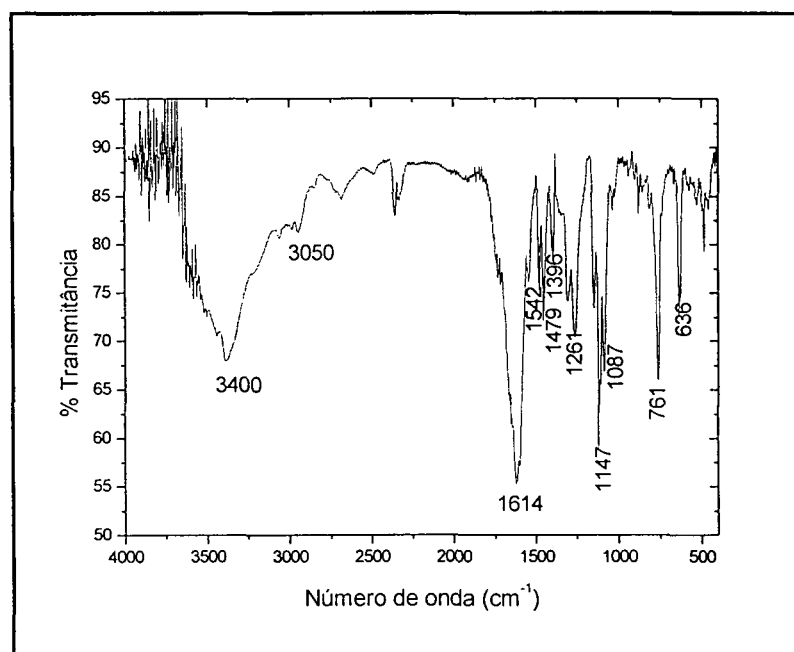
##### 4.1.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O sólido bac2 possui um espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos dos grupos funcionais do ligante como mostra a Tabela 8. O espectro vibracional na região do infravermelho do sólido bac2 não apresentou a banda em  $1379\text{ cm}^{-1}$  característica  $\delta(\text{O-H})$  do fenol e  $1411\text{ cm}^{-1}$  característica da deformação angular no plano do grupo C-O-H presentes no ligante. A ausência dessas bandas indica que pode ter ocorrido desprotonamento tanto do ácido carboxílico quanto do fenol presentes no ligante. Existe também em  $484\text{ cm}^{-1}$  uma banda fraca que pode ser atribuída ao estiramento Mn-O [36].

**Tabela 8:** Atribuição dos sinais espectro vibracional na região do infravermelho no sólido bac2

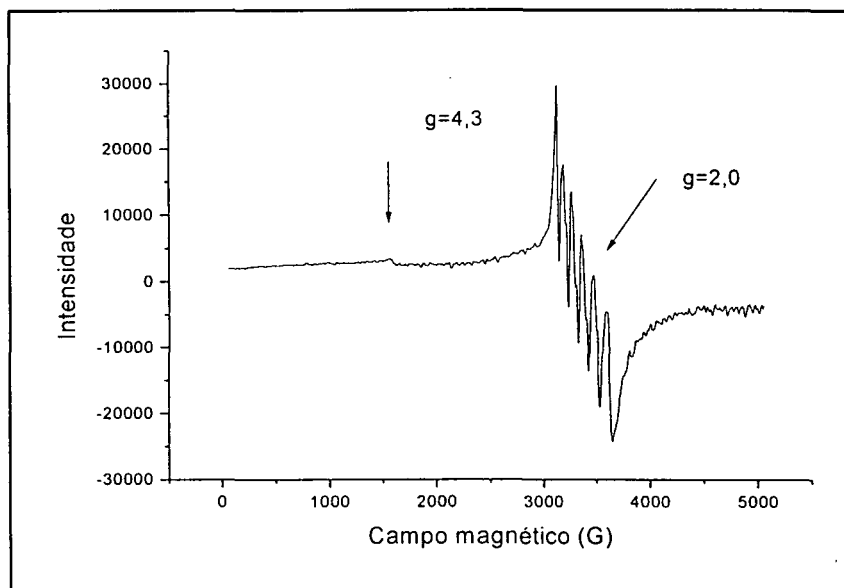
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1614,1593	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ou $\nu(\text{C}=\text{C})$
1542,1479	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1396	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O})$
1261	$\nu(\text{C}-\text{N})$ amina secundária
1147,	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1087-1150	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$ de perclorato
761, 1110,1087	$\delta(\text{C}-\text{H})$ de anel monosubstituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

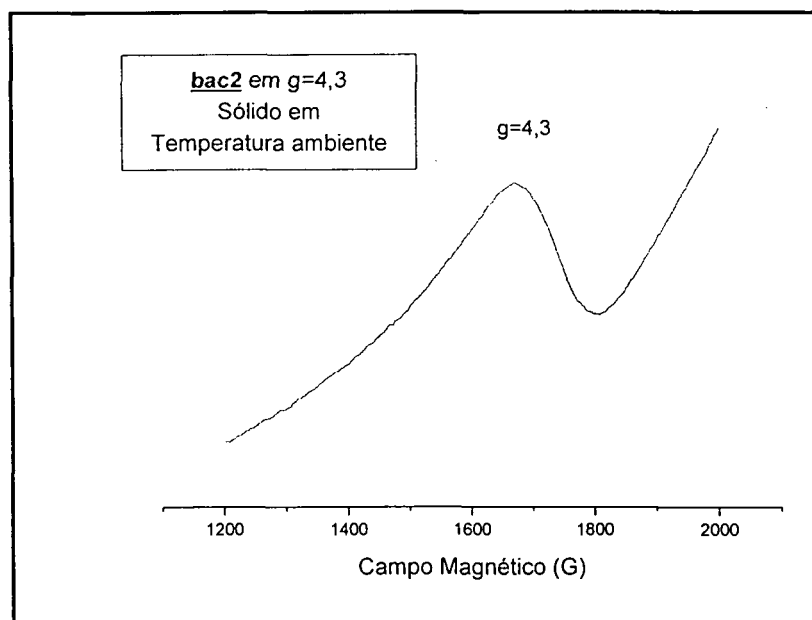
**Figura 17:** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bac2.

#### 4.1.4.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Figura 18: Espectro de RPE do composto bac2 em metanol acidificado a 77 K .



O espectro de RPE feito em banda-X em metanol acidificado, a 77K, apresentou um sinal intenso em  $g = 2,0$  desdobrado em 6 conjuntos de linhas, e outro sinal de baixa intensidade em  $g = 4,3$ , indicando presença de  $Mn(IV)$  ( $I=5/2$ ) com simetria axial. A aparência do espectro de RPE para um sistema  $d^3$  depende do parâmetro de desdobramento de campo zero ( $E$ ). Se o sinal em  $g=2$  é predominante, o parâmetro axial ( $D$ ) é pequeno, ou seja  $2D \ll h\nu$ , e a estrutura é pouco distorcida [39,40,41]. Os mesmos desdobramentos observados para o composto bac1 são observados para esse composto indicando similaridade entre as duas estruturas.

**Figura 19:** Espectro de RPE, em metanol acidificado a temperatura ambiente .

#### 4.1.4.4 Voltametria Cíclica

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se os eletrodos de trabalho de platina e carbono vítreo, em solução de metanol acidificado, com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub>. Para nenhum dos voltamogramas observou-se variação do comportamento observado para a linha base.

#### 4.1.4.5 Análise elementar

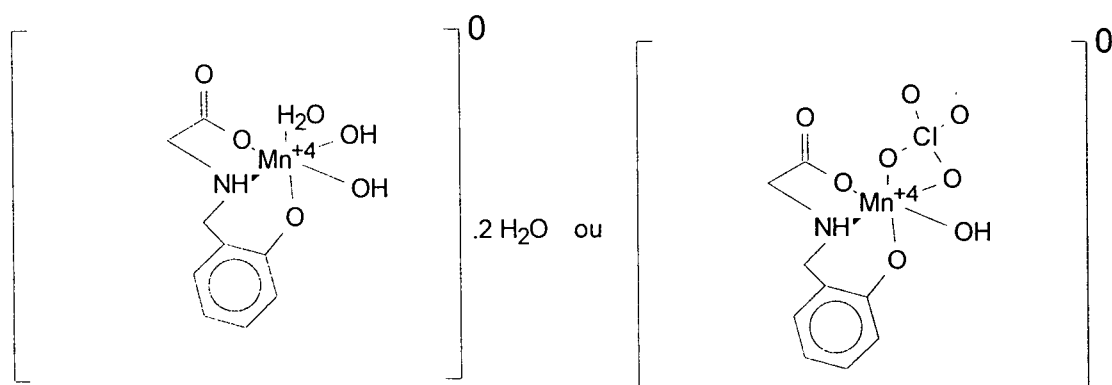
O espectro de infravermelho do complexo apresenta as bandas características do íon ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> na região de 1087-1150 cm<sup>-1</sup>. No entanto, a formulação de análise elementar com o íon ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> na molécula que mais se aproxima dos valores experimentais é: [Mn(bac)(ClO<sub>4</sub>)(OH)] (Tabela 9 e Figura 20). Uma outra formulação se aproxima bem mais dos resultados experimentais, no entanto, sem perclorato na composição. Neste caso as bandas de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> no espectro de infravermelho devem ser devido a alguma contaminação do sal de partida.

**Tabela 9:** Valores experimentais e calculados para as porcentagens de C, H, N e Mn do sólido bac2.

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	33,02	3,73	4,02	17,44
Calculado para $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,5	5,32	4,35	17,05
Calculado para $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{ClO}_4)(\text{OH})]$	30,84	2,88	4,00	15,67

Em ambas as estruturas há apenas uma molécula do ligante coordenado ao metal Mn(IV)

**Figura 20:** Estrutura proposta para o composto bac2 -  $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{ClO}_4)(\text{OH})]$ .



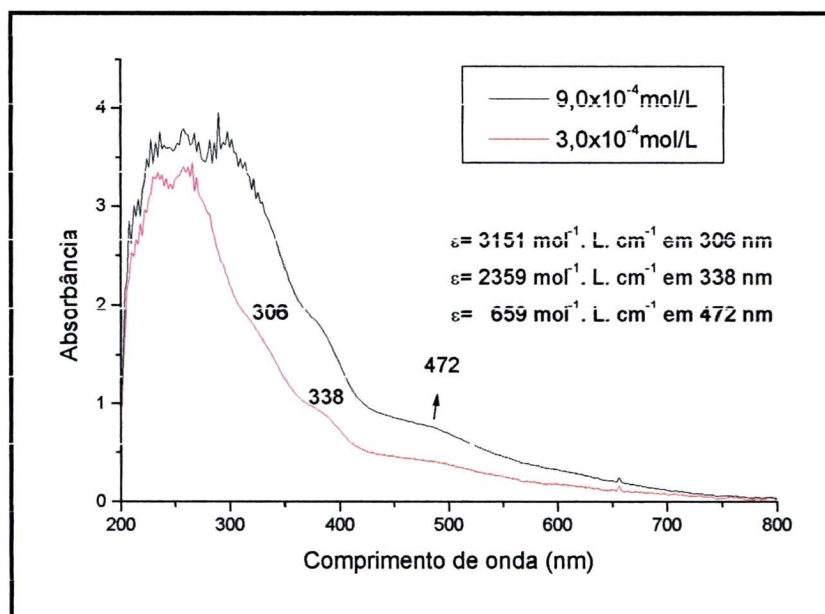


#### 4.1.5 Caracterizações do Composto bac3 :

##### 4.1.5.1 Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico do sólido bac3, mostrado na Figura 21, foi feito em água. O espectro eletrônico apresentou transições em 306, 338 e 472 nm. As transições em 306 e 338 nm apresentaram respectivamente  $\epsilon$  de 3151 e 2359 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> que são valores característicos de transições de transferência de carga (TCLM ligante→Mn). A banda em 472 nm possui o  $\epsilon$  de 659 mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>, valores característicos de transições d-d.

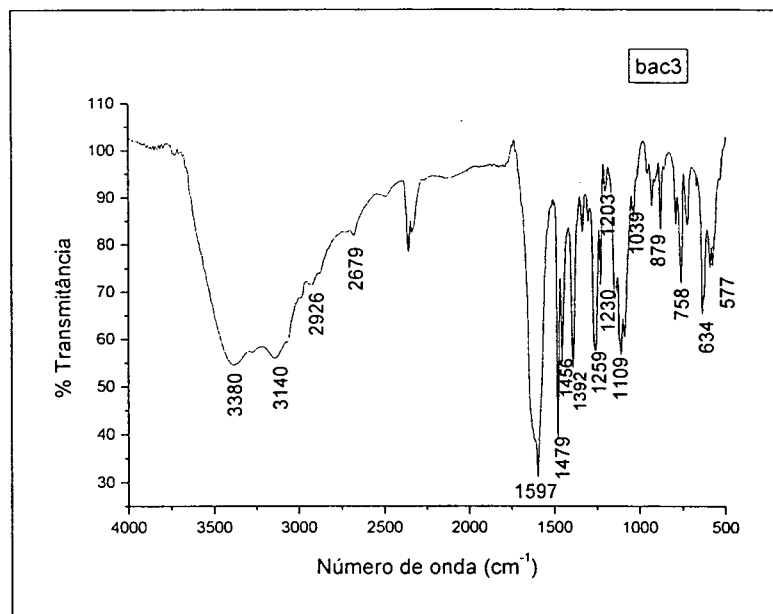
**Figura 21:** Espectro eletrônico em água do sólido bac3.



##### 4.1.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O sólido bac3 possui um espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos dos grupos funcionais do ligante, como mostra a Tabela 10. O deslocamento da banda do carboxilato para região baixa, indica que pode ter ocorrido desprotonamento e coordenação do ácido carboxílico presente no ligante. Existe também em ~1109 cm<sup>-1</sup> um conjunto de bandas que pode ser atribuída ao estiramento do íon perclorato [36].

**Figura 22:** Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de KBr do sólido bac3.



**Tabela 10:** Atribuição dos sinais do espectro vibracional na região do infravermelho no sólido bac3

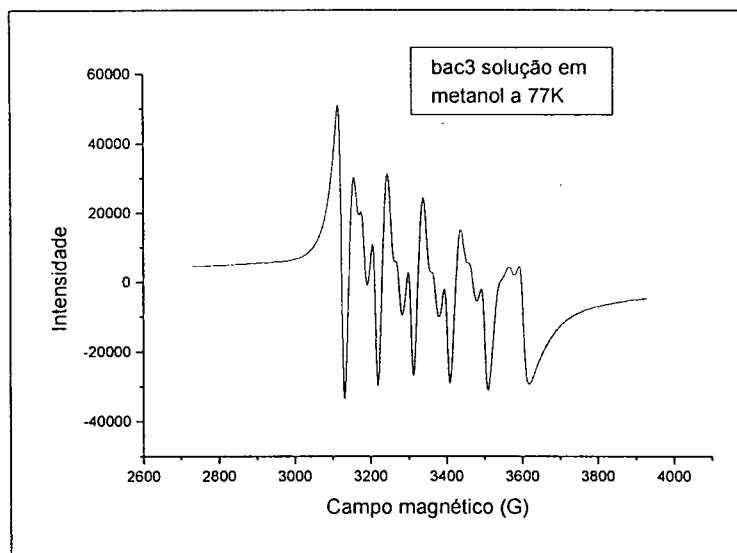
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3380	$\nu(\text{N-H})$
3140	$\nu(\text{O-H})$
2926	$\nu(\text{C-H})$
1614, 1597	$\nu(\text{C=O})$
1479	$\nu(\text{C-N})$
1392	$\delta(\text{O-H})$
1259	$\nu\text{C-O de fenol}$
~1109	$\nu(\text{ClO}_4)$
758, 1039, 1203	$\delta(\text{C-H})$ de anel dissubstituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

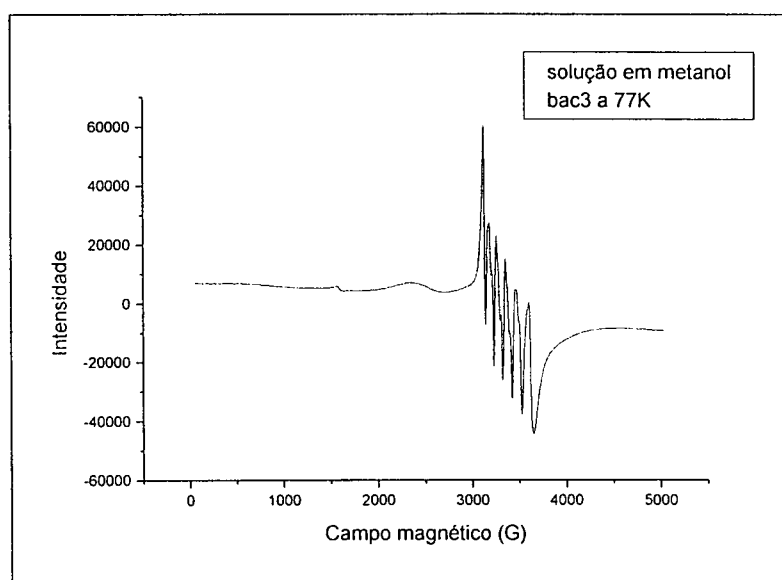
#### 4.1.5.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O RPE do composto bac3 em solução de metanol apresentou sinal intenso em  $g = 2,0$  desdobrado em 6 conjuntos de linhas ( $a=96\text{G}$ ), e outro sinal de baixa intensidade em  $g = 4,3$  indicando a presença de  $\text{Mn(IV)}$  ( $I=5/2$ ) em simetria pouco distorcida, como discutido no item 4.1.3.3 (Figura 23 e Figura 24).

**Figura 23** : Ampliação do espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bac3 na região em  $g = 2,0$ .



**Figura 24** : Espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bac3



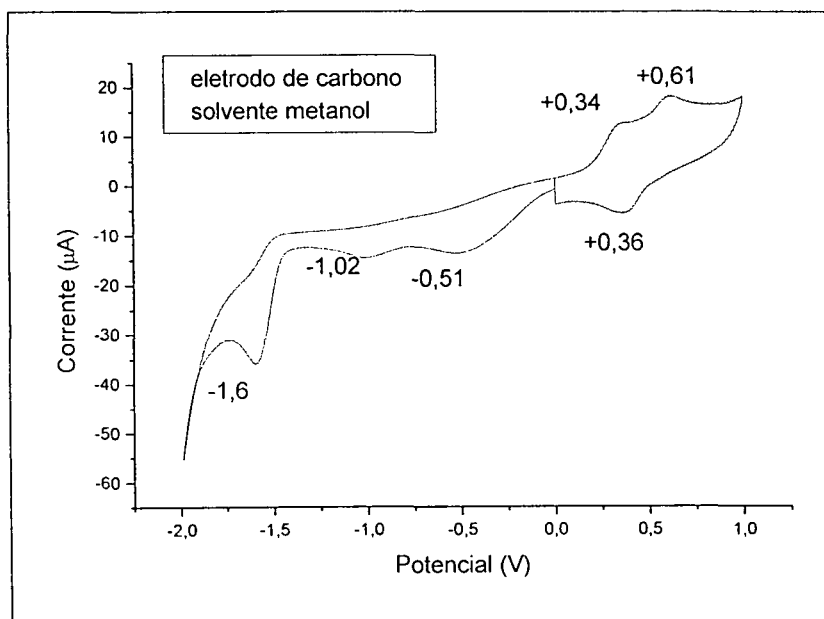
#### 4.1.5.4 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do sólido bac3 foi acompanhado em eletrodo de trabalho de carbono vítreo, utilizando o solvente metanol e eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$ . Os valores de potenciais medidos no voltamograma estão apresentados na Figura 25.

São observadas quatro ondas de redução +0,36, -0,51, -1,02 e -1,6V vs Ag/AgCl. Para onda de redução em +0,36 V a onda de oxidação correspondente ocorre em +0,61V vs Ag/AgCl. O valor de  $\Delta E_p$  para as ondas em +0,61 e +0,36 V é

de  $-256\text{mV}$  o que caracteriza um processo irreversível. As oxidações em  $+0,36$  e  $+0,61\text{V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  podem ser atribuídas aos processos  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(V)}$  e  $\text{Mn(V)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$ . A acessibilidade do manganês em estados de oxidação elevados deve estar sendo possível pela densidade eletrônica elevada do ligante que é doada ao centro metálico. No entanto, os processos irreversíveis e os processos de redução correspondentes ocorrem em potenciais variados, sendo que o potencial de  $+0,36\text{V}$  deve corresponder à redução para  $\text{Mn(IV)}$ .

**Figura 25:** Voltamograma cíclico do sólido bac3 em solução de metanol. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência,  $\text{Ag/AgCl}$ ; contra-eletrodo, platina; solvente, metanol; eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$   $0,1\text{mol/L}$ ; concentração da solução  $\sim 10^{-3}\text{mol/L}$  velocidade de varredura  $100\text{mV/s}$ .



#### 4.1.5.5 Condutividade

Apesar da baixa solubilidade do composto bac3 em metanol, a solução obtida apresentou condutividade de  $303\text{ }\mu\text{S/cm}$  a condutividade apenas do solvente era de  $73,5\text{ }\mu\text{S/cm}$ . O valor bastante superior ao da solução indica a presença de um eletrólito.

#### 4.1.5.6 Análise elementar

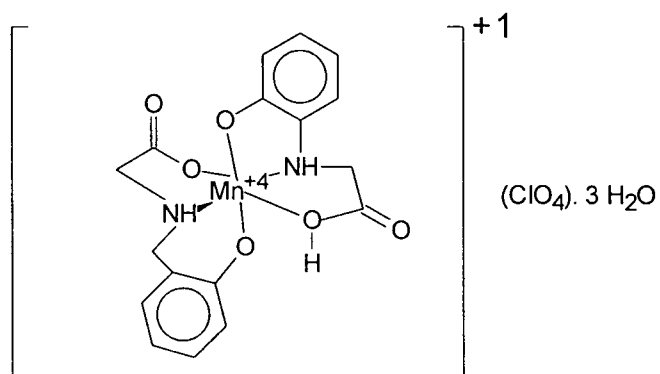
Baseando-se na absorção atômica, condutividade e no RPE fez-se uma proposta de estrutura onde se tem apenas um átomo de manganês (IV), duas moléculas do ligante, uma totalmente desprotonada e outra apenas com o ácido

carboxílico desprotonado e com uma molécula de perclorato como contra-íon (Figura 26 ) que é consistente com a proposta de estrutura  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Hbac})(\text{bac})](\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Os valores em porcentagem C, H, N e manganês da amostra são bastante aproximados do valor calculado como mostra a Tabela 11.

**Tabela 11-** Valores obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bac3

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	38,41	4,73	5,47	8,7
Calculado p/ $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Hbac})(\text{bac})](\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .	38,08	4,44	4,93	9,6

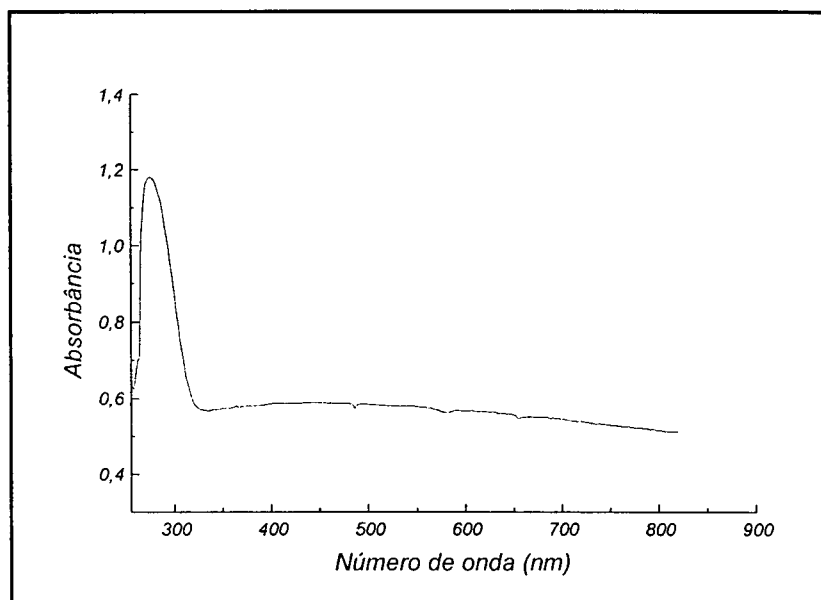
**Figura 26:** Estrutura proposta para o composto bac3.



#### 4.1.6 Caracterizações do ligante H<sub>2</sub>bhis.

Na Figura 27 observa-se o espectro eletrônico do ligante em metanol. O ligante apresenta apenas bandas na região de 200-300nm como pode-se observar na Figura 27.

**Figura 27:** Espectro eletrônico qualitativo do ligante H<sub>2</sub>bhis em metanol.



Obs.: Cubeta de quartzo 0,5 cm.

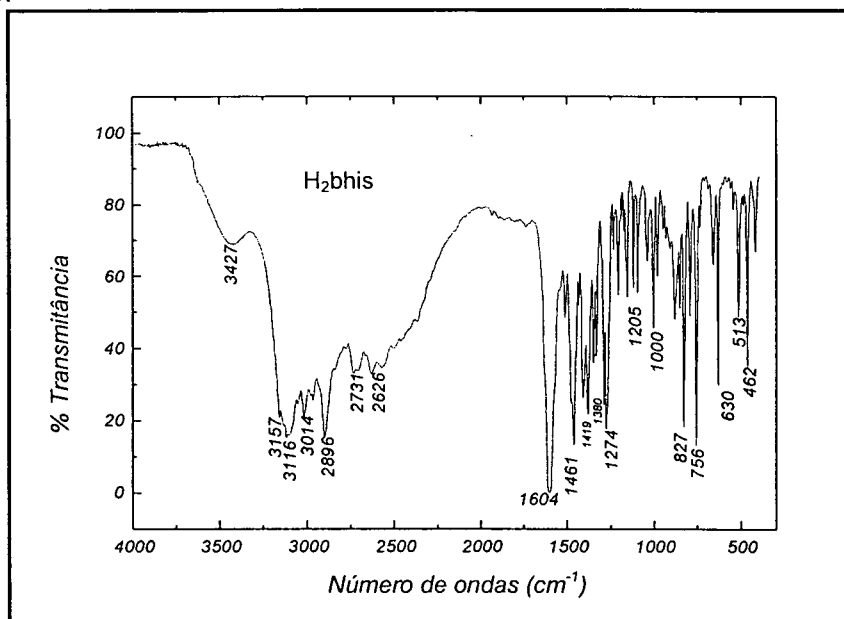
O ligante H<sub>2</sub>bhis apresenta um espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos de seus grupos funcionais como mostram a Tabela 12 e a Figura 28.

**Tabela 12:** Atribuição dos sinais característicos do espectro vibracional na região do infravermelho do ligante H<sub>2</sub>bhis.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3427, 3100-3200	v(N-H) de amina secundária
3014	v(C-H) aromático
2896	v(C-H) não aromático
1604	v(C=O)
1580, 1461	v(C=C) e v(C=N) dos grupos aromáticos
1419	δ(C-O-H) ácido carboxílico
1380	δ(O-H) de fenol
1274	v(C-O) de fenol
1205	v(C-N) ou δ(C-H)
756, 1000	δ(C-H) do anel 1:2substituído

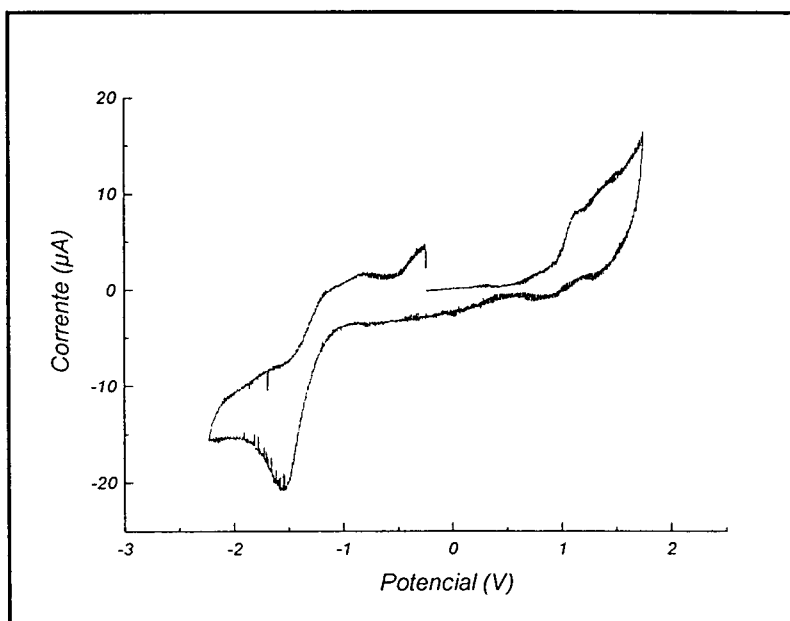
Legenda: δ=deformação; v=estiramento

**Figura 28:** Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante H<sub>2</sub>bhis em pastilha de KBr



Foi registrado um voltamograma cíclico do ligante em solução em metanol, em eletrodo de carbono vítreo, com eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, como pode ser observado na Figura 29. Devido à baixa solubilidade do ligante o voltamograma foi obtido com uma pequena quantidade de ligante dissolvido. O voltamograma mostra uma onda característica de redução para o ligante em -1,5V e uma de oxidação em +1,0V. A onda de oxidação acima de 1,0V em composto com grupo fenol tem sido atribuída a oxidação desse grupo.

**Figura 29:** Voltamograma cíclico do ligante  $H_2bhis$ . Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência,  $Ag/AgCl$ ; contra-eletrodo, platina; solvente, metanol; eletrólito suporte  $TBAPF_6$  0,1mol/L; concentração da solução  $\sim 10^{-3}$ mol/L velocidade de varredura 100mV/s.



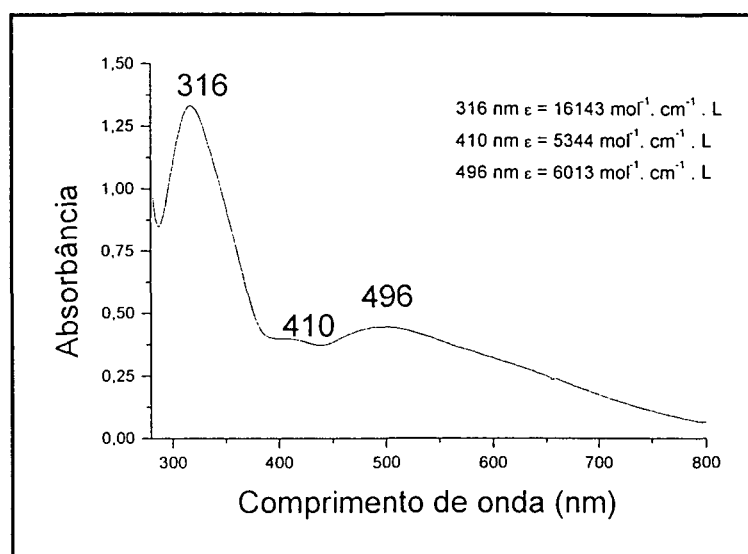


#### 4.1.7 Caracterizações do Composto bhis1 :

##### 4.1.7.1 Espectroscopia eletrônica

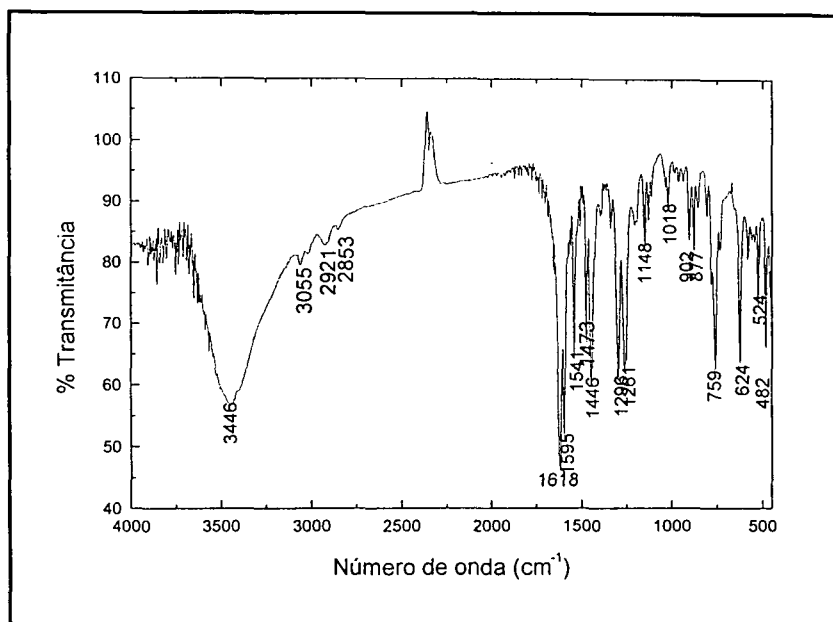
O espectro eletrônico quantitativo do cristal bhis1, mostrado na Figura 30, foi efetuado no solvente diclorometano. O espectro eletrônico apresentou transições em 316, 410 e 496 nm, que podem ser atribuídas a transições de transferência de carga (TCLM ligante→Mn). Os valores de absorvidade molar -  $\epsilon$  são, respectivamente 16143, 5344 e 6013 mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.L. O coeficiente de absorvidade molar da banda em 316nm é elevado devido à sobreposição das transições do ligante próximas a 300nm.

**Figura 30:** Espectro de eletrônico em diclorometano do composto bhis1.



##### 4.1.7.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O sólido cristalino bhis1 apresenta espectro vibracional na região do infravermelho com estiramentos e deformações característicos dos grupos funcionais do ligante, como mostra a Tabela 13 e a Figura 31. As bandas em 1419 e 1380 cm<sup>-1</sup>, características das deformações O-H dos grupos carboxilato e fenol desapareceram, o que indica a desprotonação completa do ligante.

**Figura 31:** Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido cristalino bhis1**Tabela 13:** Atribuição dos sinais observados no espectro vibracional na região do infravermelho do sólido cristalino bhis1

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3440	$\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{O-H})$
3055	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos
2853	$\nu(\text{C-H})$ não aromáticos
1618	$\nu(\text{C=O})$
1595,1541,1446	$\nu(\text{C=C})$ e $\text{C=N}$
1296	$\nu(\text{C-O})$ de fenol
1018,1148,759	$\delta(\text{C-H})$ do anel 1:2substituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

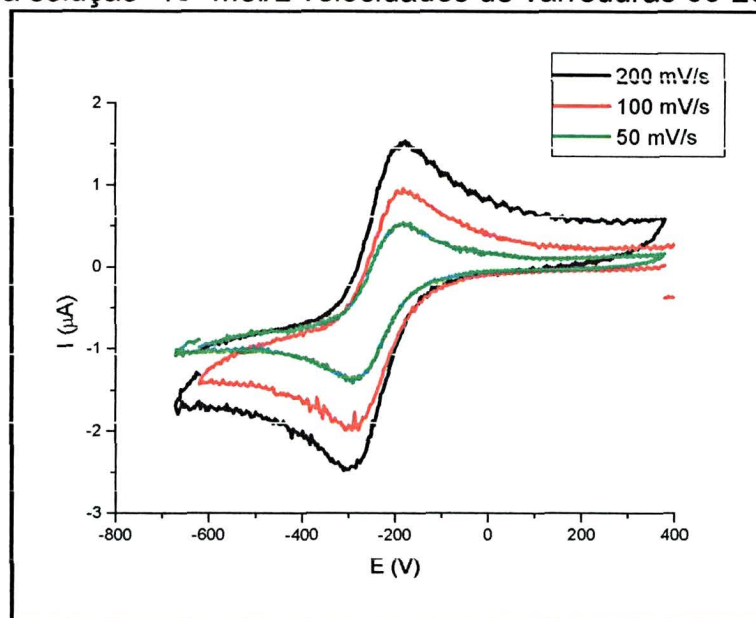
O estiramento e  $\nu(\text{O-H})$  devem-se possivelmente ao solvente metanol presente na rede cristalina, ou ainda água na pastilha.

#### 4.1.7.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Para solução em diclorometano, a 77K, não foi observado sinal algum. A não observação de sinal em solução pode indicar a presença de  $\text{Mn}^{+3}$ , o qual é silencioso no RPE.

#### 4.1.7.4 Voltametria Cíclica

**Figura 32:** Voltamograma em diferentes velocidades de varredura no solvente acetonitrila. Eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; solvente, acetonitrila; eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> 0,1mol/L; concentração da solução ~10<sup>-3</sup> mol/L velocidades de varreduras 50-200mV/s.



Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados testando-se os eletrodos de trabalho de platina e carbono vítreo, em acetonitrila, com concentração aproximada de 10<sup>-3</sup> mol/L do composto, com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> (0,1 mol/L), e em várias velocidades de varredura (Figura 32).

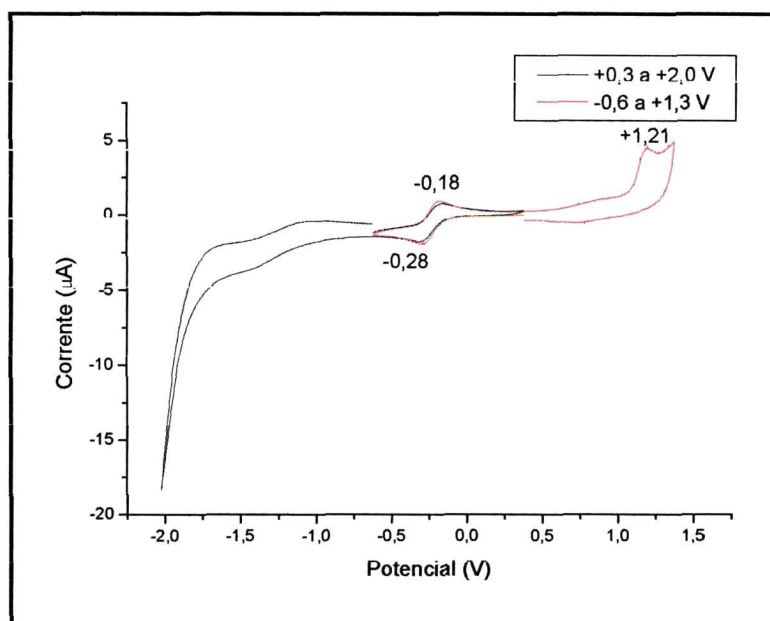
**Tabela 14:** Potencial( $E_{1/2}$ ), relação entre picos (ipa/ipc) e diferença entre potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ) para a onda em -0,21V vs Ag/AgCl para várias velocidades de varredura.

Amostra	ipa/ipc	$E_{1/2}$ (V vs Ag/AgCl)	$\Delta E_p$ (mV)	Velocidade de Varredura (mV/s)
Ferroceno	1,88	+0,41		100
bhis1	0,95	-0,236	129	50
		-0,21 -0,62V vs Fc <sup>+</sup> /Fc	101	100
		-0,243	129	400
		-0,243	142	300
		-0,243	135	200

Na **Figura 33** observa-se que a onda com  $E_{1/2}$  em -0,21V vs Ag/AgCl (-0,61 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc) é quase reversível, e pode ser atribuída a uma redução Mn<sup>+3</sup> → Mn<sup>+2</sup>. O

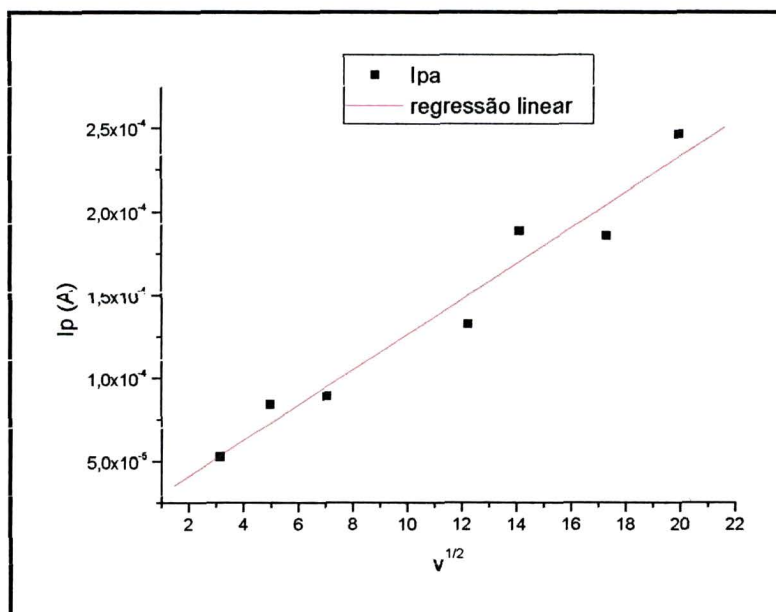
pico anódico em +1,26 pode ser tanto uma oxidação do ligante em presença do metal, quanto do manganês ( $\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ ).

**Figura 33:** Voltamograma cíclico do sólido bhis1 em solução de acetonitrila a 100mV/s. : Eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; solvente, acetonitrila; eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$  0,1mol/L; concentração da solução  $\sim 10^{-3}$  mol/L velocidade de varredura 100mV/s.



Observando-se a Figura 34, e os valores de  $E_{1/2}$  e  $\Delta E_p$  da Tabela 14, pode-se propor que o processo é reversível. A variação linear da corrente de pico ( $I_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura confirmam a reversibilidade do processo.

**Figura 34:** Comportamento de  $I_p$  frente às raiz quadrada das diferentes velocidades de varreduras.



#### 4.1.7.5 Condutividade

Uma solução em acetonitrila do composto bhis1, de concentração de  $1,06 \cdot 10^{-4}$  mol/L, apresentou uma condutividade de  $2,4 \mu\text{S/cm}$ . A condutividade apenas do solvente acetonitrila foi de  $2,7 \mu\text{S/cm}$ , o que indica que o composto em solução é neutro.

#### 4.1.7.6 Análise elementar

Os valores encontrados na Tabela 15 indicam que o valor experimental da porcentagem de nitrogênio está baixo, perto do valor calculado para um composto mononuclear de Mn(III) com um ou dois ligantes coordenados. Comparando as porcentagens encontradas com a massa dos átomos observa-se que existe um excedente de átomos de carbono e hidrogênio em relação ao número de nitrogênios da amostra. Para 1Mn, espera-se com as porcentagens encontradas 3N, 36H e 39C, entretanto, para cada molécula do ligante totalmente desprotonado, tem-se 13C, 13H e 3N. Em função da dificuldade de ajustar o valor experimental a uma estrutura teórica proposta a amostra foi enviada novamente para análise (análise II), mas os resultados foram muito próximos aos da análise anterior.

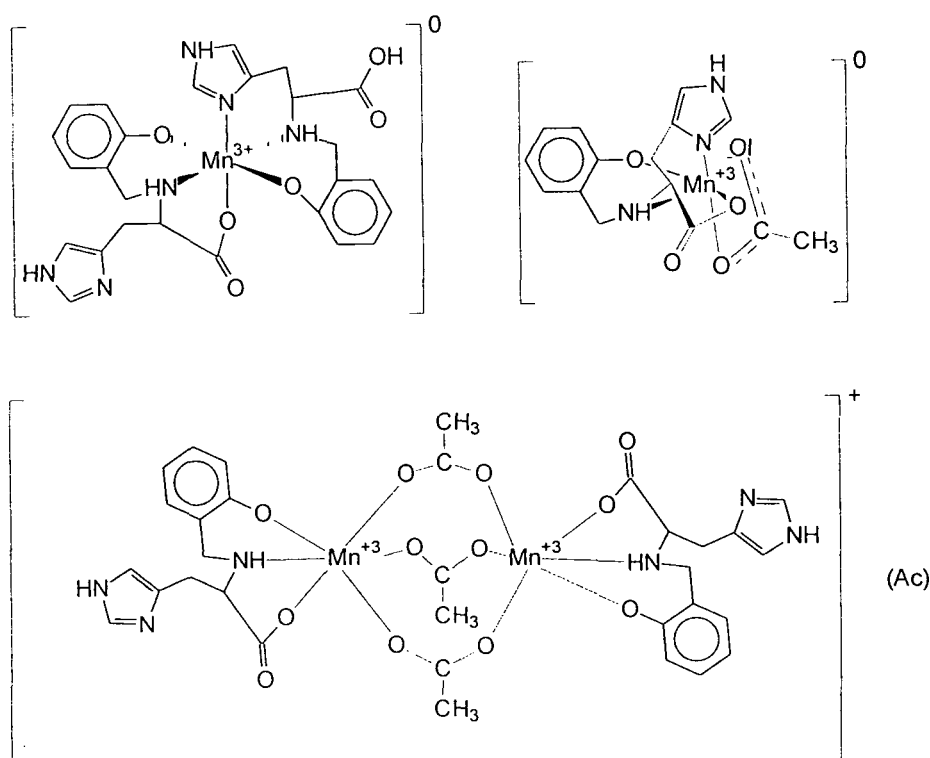
Foram feitos inúmeros cálculos com o objetivo de se elucidar a estrutura do composto cristalino obtido. Algumas das estruturas propostas estão apresentadas na Figura 35, e suas proporções calculadas de C, H, N e Mn estão apresentadas na Tabela 15. Nenhuma das propostas feitas corresponde aos valores experimentais obtidos e acreditamos que essa estrutura só será efetivamente elucidada com a resolução da estrutura cristalina através da difração de raios-X (um cristal já foi enviado para a central de análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina).

No entanto, a proporção encontrada (1Mn, 3N, 36H e 39C) sugere a coordenação de uma molécula de ligante por átomo de manganês (1Mn:3N) e a presença de ligantes com átomos de C e H completando a esfera de coordenação. A presença de uma esfera de coordenação não totalmente fechada pelo ligante, e a possível coordenação de ligantes lábeis, nos incentivou a testar a reatividade do composto bhis1, apesar da não elucidação de sua estrutura.

**Tabela 15:** Valores de obtidos e calculados para a análise elemental do sólido bhis1

Composto	C	H	N	Mn
Experimental – Análise I	60,91	4,81	5,48	8,3
Experimental – Análise II	61,75	4,63	5,66	8,43
Calculado p/ $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Hbhis})(\text{bhis})]$	54,36	4,74	14,63	9,86
Calculado p/ $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bhis})_2(\text{Ac})_3](\text{Ac})$	47,23	4,43	9,72	12,71
Calculado p/ $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bhis})(\text{Ac})]$	48,27	4,32	11,26	14,72

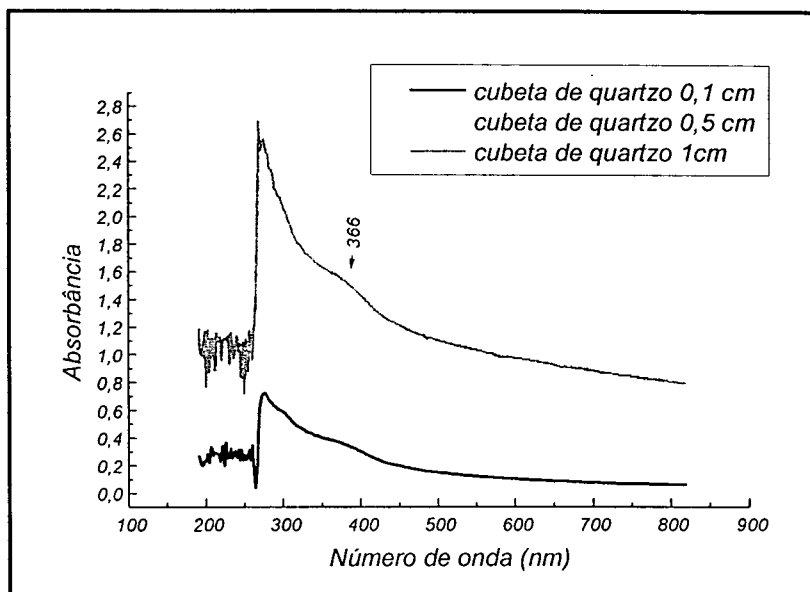
Baseando-se então na absorção atômica, condutividade e no RPE fez-se uma proposta de estrutura onde se tem apenas um átomo de manganês (III), duas moléculas do ligante, uma totalmente desprotonada e outra apenas com fenol desprotonado e sem contra-íon como mostra a Figura 35 correspondente a proposta de estrutura  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Hbhis})(\text{bhis})]$ , as outras propostas onde o acetato está presente como ligante ( $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bhis})_2(\text{Ac})_3](\text{Ac})$  e  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bhis})(\text{Ac})]$ ) também encontram-se nesta mesma figura.

**Figura 35:** Propostas para a estrutura do cristal bhis1

#### 4.1.8 Caracterizações do Composto bhis2 :

##### 4.1.8.1 Espectroscopia eletrônica

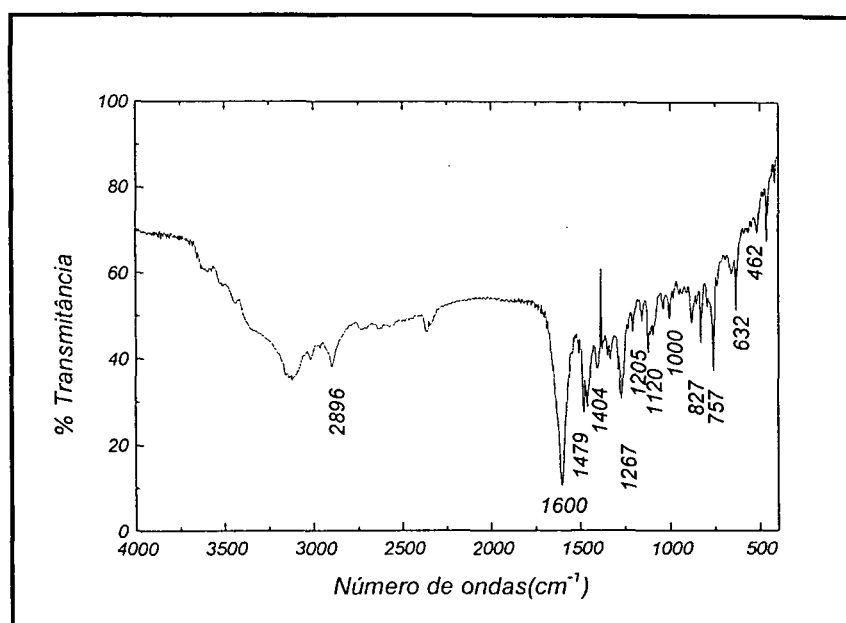
Figura 36: Espectro eletrônico do sólido bhis2 em solvente DMF.



O sólido bhis2 foi parcialmente solubilizado em DMF e seu espectro eletrônico foi obtido de forma qualitativa como mostra a Figura 36. Apesar da baixa resolução do espectro observa-se um ombro em 366 nm, o qual, por sua absorbância elevada, deve corresponder a uma transição de transferência de carga ligante→metal.

##### 4.1.8.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Observa-se que as banda características de  $\nu(\text{O-H})$  de fenol e ácido carboxílico em 1380 e 1419  $\text{cm}^{-1}$  não estão presentes indicando sua desprotonação e possível coordenação nestes pontos. As demais bandas características do ligante podem ser observadas na Tabela 16. O espectro não se apresenta muito resolvido, mas as bandas observadas correspondem às observadas para o composto bhis1 com pequenos deslocamentos de energia.

**Figura 37:** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bhis2.**Tabela 16:** Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis2 observados no espectro da Figura 37

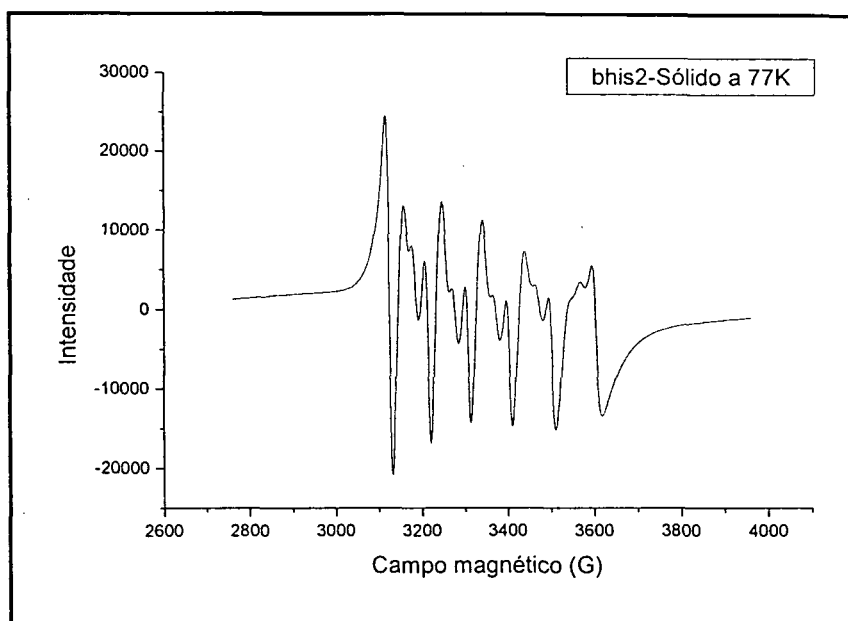
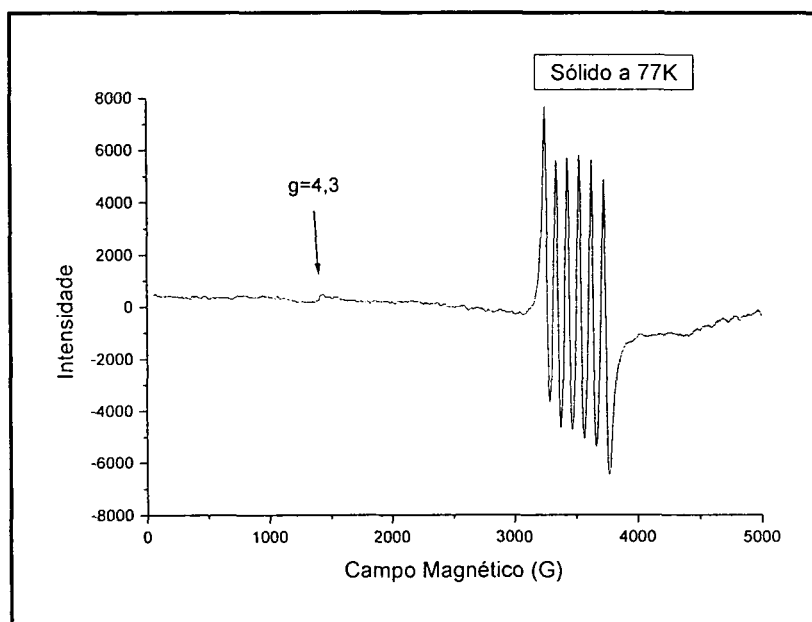
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2896	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1600	$\nu(\text{C=O})$
1479,1458	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$
1267	$\nu(\text{C-O})$ de fenol
1205	$\nu(\text{C-N})$ ou $\delta(\text{C-H})$
757, 1000	$\delta(\text{C-H})$ do anel 1:2 substituído

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

#### 4.1.8.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O espectro de RPE do sólido apresentou sinal intenso em  $g = 2,0$  desdobrado em 6 conjuntos de linhas ( $a=98\text{G}$ ), e outro sinal de baixa intensidade em  $g = 4,3$  indicando presença de  $\text{Mn(IV)}$  ( $I=5/2$ ) em simetria pouco distorcida, como discutido na seção 4.1.3.3. (Figura 38 e Figura 39).



**Figura 38:** Espectro de RPE do sólido bhis2 a 77K ( $g=2$ ).**Figura 39:** Espectro de RPE do sólido bhis2 a 77K. Em  $g=4,3$  e  $2,0$ .

#### 4.1.8.4 Voltametria Cíclica

O sólido bhis2 não apresentou sinais em varreduras de voltametria cíclica tanto em eletrodo de trabalho de platina como em carbono vítreo, utilizando o solvente DMF e eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$ , com varreduras de +2 a -2 Volts. A baixa solubilidade pode ser responsável pela não observação de sinais.

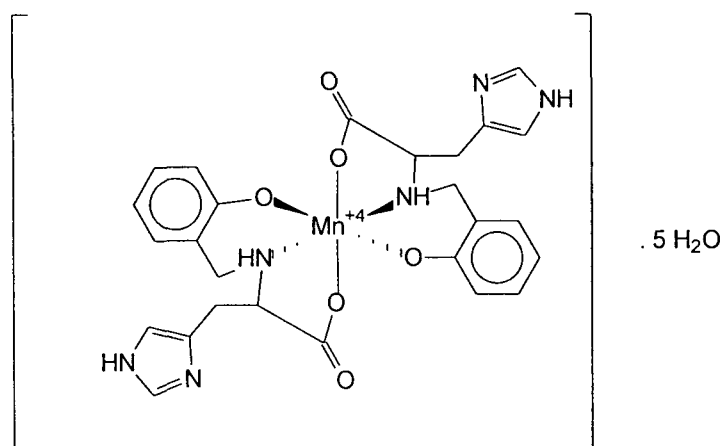
#### 4.1.8.5 Análise elementar

Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 17, onde encontram-se também listados os valores calculados, que são consistentes com a proposta de estrutura  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bhis})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela 17:** Valores de obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis2

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	47,29	4,99	13,06	8,06
Calculado para $[\text{Mn}(\text{bhis})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47,06	5,47	12,67	8,28

**Figura 40:** Estrutura proposta para o composto bhis2

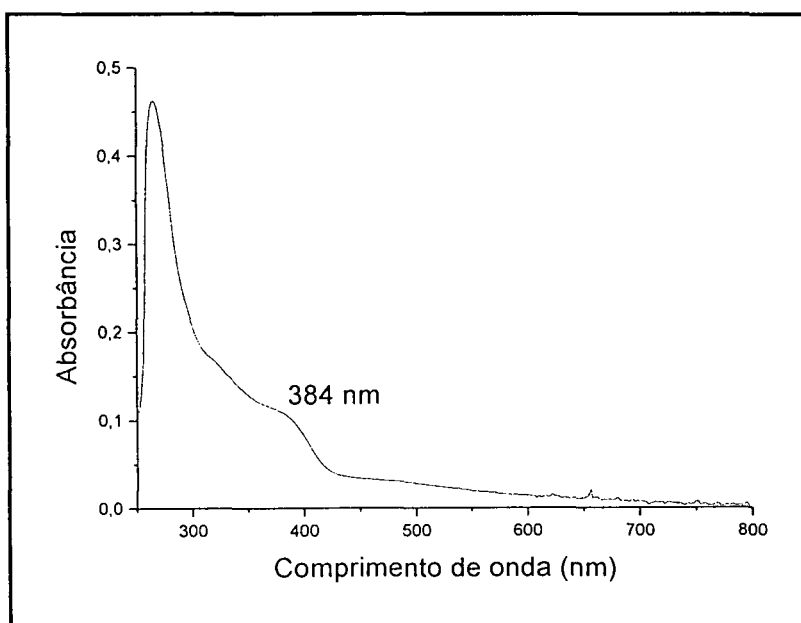


#### 4.1.9 Caracterizações do Composto bhis3 :

##### 4.1.9.1 Espectroscopia eletrônica

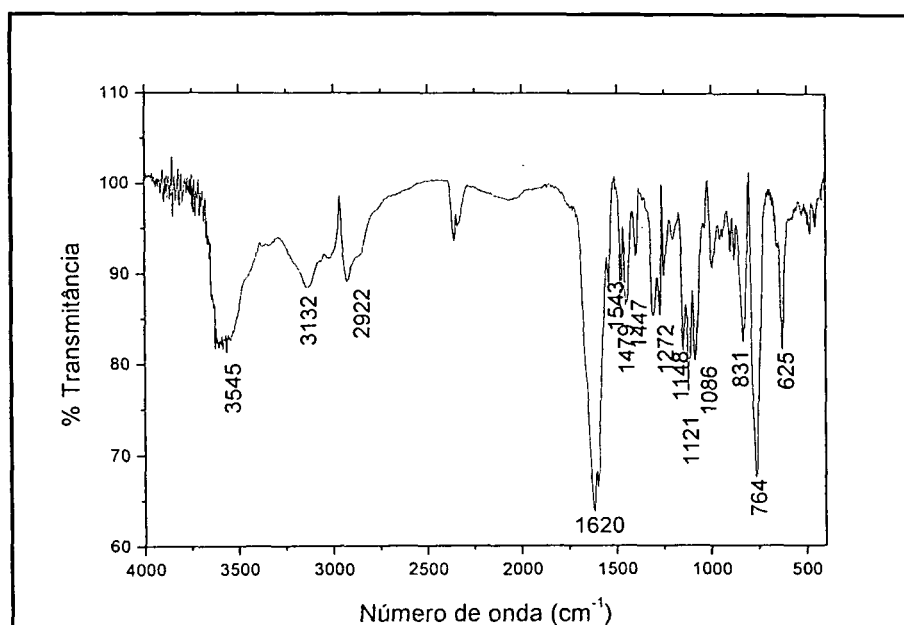
O composto foi parcialmente solubilizado em metanol e para essa solução observou-se uma banda em 384 nm. A elevada absorbância observada caracteriza a banda como uma transição de transferência de carga TCLM (ligante→metal) (Figura 41).

**Figura 41:** Espectro eletrônico qualitativo em metanol do composto bhis3.



##### 4.1.9.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As bandas intensas em  $1380$  e  $1419\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação O-H dos grupos fenol e carboxilato do ligante, não estão presentes no espectro, o que indica sua desprotonação e coordenação ao metal. O conjunto de bandas entre  $1080$ - $1100\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao grupo  $\text{ClO}_4^-$ . As demais bandas características do ligante neste sólido estão apresentadas na Tabela 18.

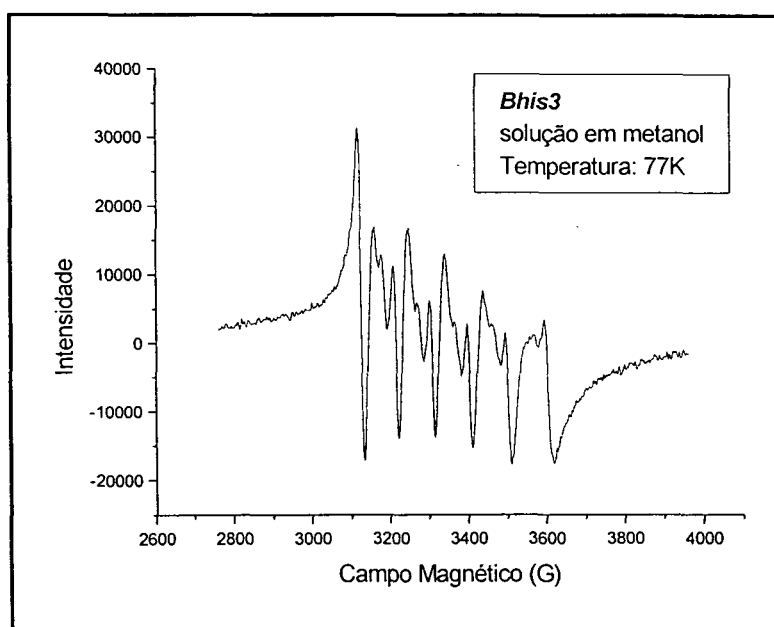
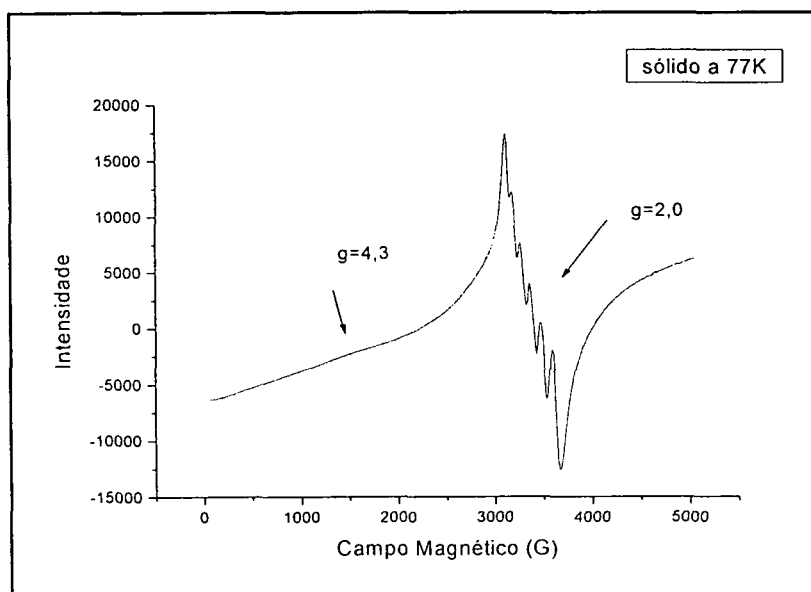
**Figura 42:** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto bhis3.**Tabela 18:** Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis3 observados no espectro da Figura 42.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3545	$\nu(\text{N-H})$ ou $\nu(\text{O-H})$
3132	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2922	$\nu(\text{C-H})$ não aromático
1620	$\nu(\text{C=O})$
1543, 1479, 1447	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$
1272	$\nu(\text{C-O})$ de fenol
1086, 1121, 1148	$\nu(\text{C-O})$
764	$\delta(\text{C-H})$ do anel 1:2 substituído

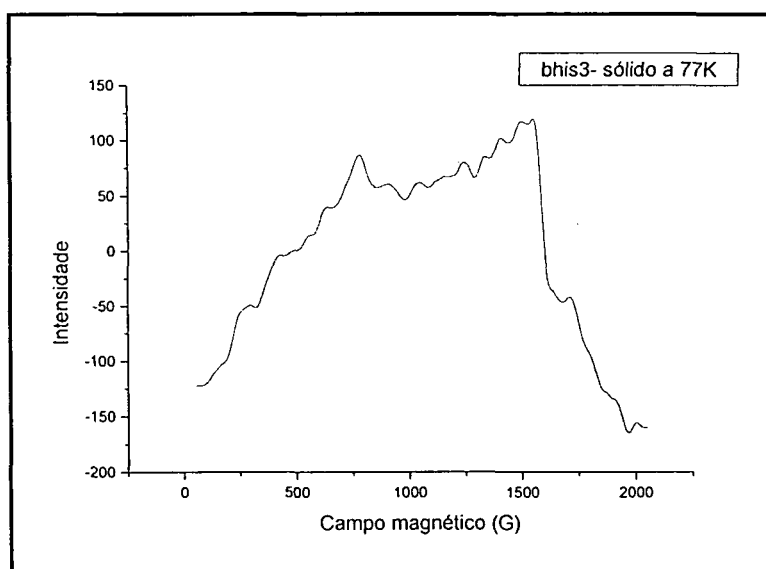
Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

#### 4.1.9.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE do composto bhis3, sólido a 77K e em solução metanólica a 77K, apresentaram um sinal intenso em  $g = 2,0$ , desdobrado em 6 conjuntos de linhas ( $a = 97$ ), e outro sinal de baixa intensidade em  $g = 4,3$ , indicando presença de Mn(IV) ( $I = 5/2$ ), como discutido na seção 4.1.3.3. (Figura 43, Figura 44 e Figura 45). A Figura 43 mostra a expansão do sinal em  $g=2$  para o espectro de RPE em solução congelada, que possui o mesmo comportamento dos mononucleares de Mn(IV) observados nos outros compostos já discutidos.

**Figura 43:** Espectro de RPE em metanol a 77K do sólido bhis3**Figura 44:** Espectro de RPE do sólido bhis3 a 77K.

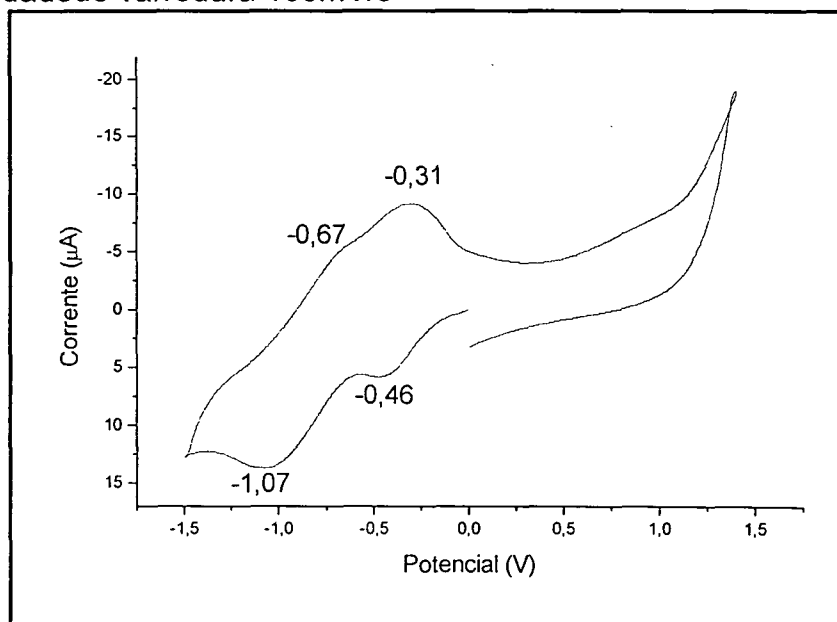
**Figura 45:** Espectro de RPE do sólido bhis3 a 77K na região de  $g=4,3$ .



#### 4.1.9.4 Voltametria Cíclica

Em experimentos de voltametria cíclica para o sólido bhis3, em metanol, observou-se sinais usando eletrodo de trabalho de carbono vítreo (eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> com varreduras de +2 a -2 Volts e 400 V/s). Os dados encontrados nos voltamogramas das figuras 46 e 47 são mostrados na Tabela 19.

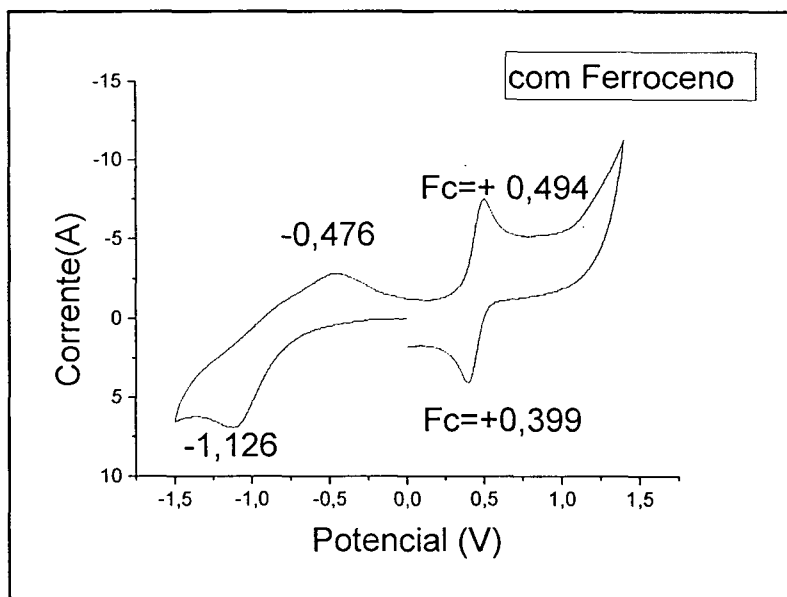
**Figura 46:** Voltamograma cíclico para o sólido bhis3 em solução metanólica. Eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl; contra-eletrodo, platina; eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> 0,1mol/L; concentração da solução ~10<sup>-3</sup> mol/L velocidade de varredura 100mV/s



**Tabela 19:** Dados obtidos nos voltamogramas cíclicos obtidos para o composto bhis3 em solução de metanol.

Ferroceno	$E_{1/2}$	+0,45V vs Ag/AgCl
Complexo bhis3	$E_{1/2}^I$	-0,87V vs Ag/AgCl -1,32V vs Fc <sup>+</sup> /Fc
	$\Delta E_p^I$	393mV
	$E_{1/2}^{II}$	-0,38V vs Ag/AgCl -0,83V vs Fc <sup>+</sup> /Fc
	$\Delta E_p^{II}$	154mV

São observadas duas ondas de redução -0,46 e -1,07V vs Ag/AgCl (-0,91 e -1,52V vs Fc<sup>+</sup>/Fc). Suas correspondentes ondas de oxidação ocorrem em -0,31 e -0,67 V vs Ag/AgCl (-0,76 e -1,97 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc). Os valores de  $\Delta E_p$  (154 e 393 mV), indicam processos irreversíveis de transferência de elétron. As ondas são atribuídas aos processos de transferência de um elétron, Mn(IV)→Mn(III) e Mn(III)→Mn(II). Segundo Kissinger e Heineman, para que um processo seja reversível,  $\Delta E_p \cong 0,059V/n$  e  $i_{pa}/i_{pc}=1$  [41], como se pode observar nenhuma das condições acima é obedecida para o sólido bhis3.

**Figura 47:** Voltamograma para o sólido bhis3 com ferroceno, em metanol.

#### 4.1.9.5 Condutividade

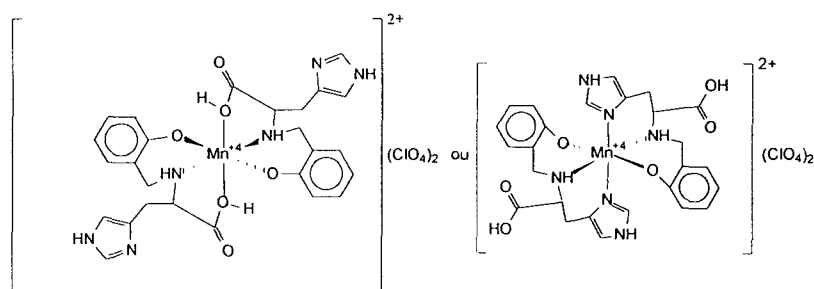
Devido a baixa solubilidade do composto a condutividade não foi obtida.

#### 4.1.9.6 Análise elementar

Os valores encontrados para as análises de C, H e N estão apresentados na Tabela 20, onde encontram-se também listados os valores calculados, que são consistentes com a proposta de estrutura  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Hbhis})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

**Tabela 20:** Valores obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis3.

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	41,25	3,78	8,53	7,34
Calculado para $[\text{Mn}(\text{Hbhis})_2](\text{ClO}_4)_2$	40,33	3,65	10,85	7,09

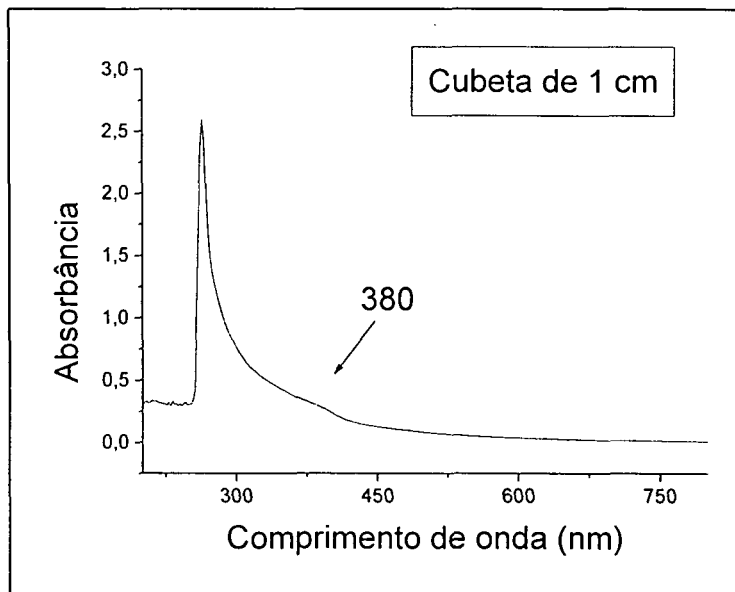
**Figura 48:** Estrutura proposta para o composto bhis3



#### 4.1.10 Caracterizações do Composto bhis4 :

##### 4.1.10.1 Espectroscopia eletrônica

Figura 49: Espectro eletrônico qualitativo em metanol do sólido bhis4



A baixa solubilidade do composto bhis4 dificulta a observação das transições, assim apenas um discreto ombro pode ser observado na Figura 49 em 380 nm, que pode ser atribuído a uma transição de transferência de carga ligante→metal (TCLM).

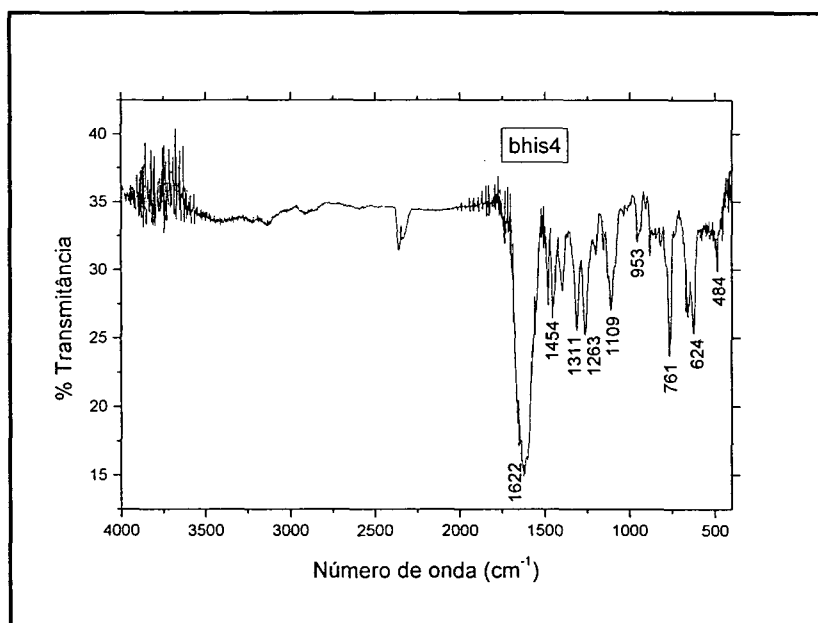
##### 4.1.10.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O composto apresenta bandas características do ligante, como pode ser observado na Tabela 21. Este sólido possui um infravermelho muito semelhante aos demais compostos sintetizados a partir do mesmo ligante.

Tabela 21: Atribuição dos sinais característicos do ligante para o sólido bhis4 contidos no espectro da Figura 50.

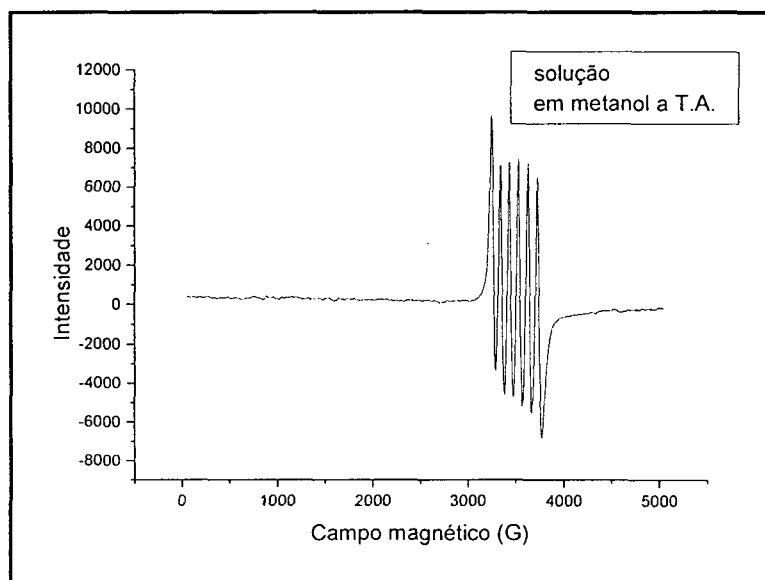
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1622	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1454	$\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$
1263	$\nu(\text{C}-\text{O})$ de fenol
761	$\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel 1:2 substituído

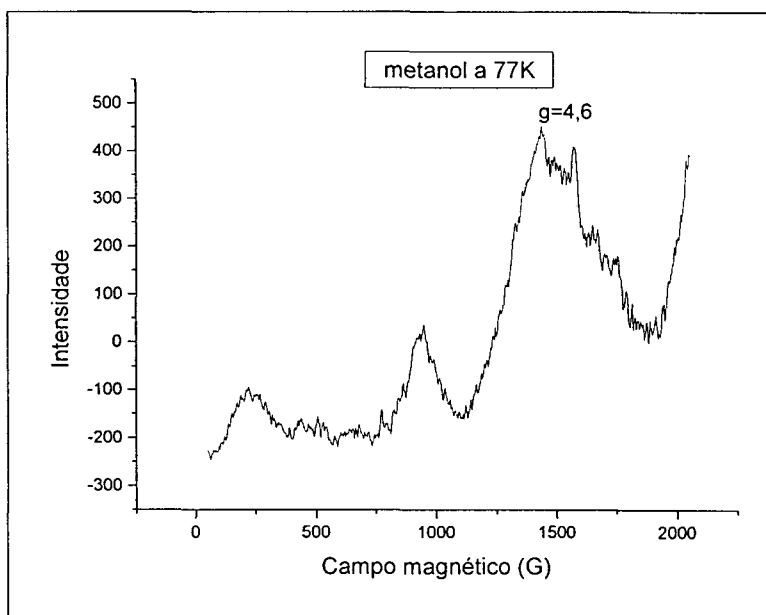
Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento

**Figura 50:** Espectro vibracional na região do infravermelho para o composto bhis4.

#### 4.1.10.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O espectro RPE do composto bhis4 em metanol apresentou sinal intenso em  $g = 2,0$  desdobrado em 6 conjuntos de linhas ( $a=96G$ ), e outro sinal de baixa intensidade em  $g = 4,3$  indicando presença de Mn(IV) ( $I=5/2$ ), como já discutido na seção 4.1.3.3 (Figura 51 e Figura 52). Não se observa para esse composto os desdobramentos superhiperfinos observados para os demais sólidos.

**Figura 51:** Espectro de RPE do composto bhis4 em T.A., em metanol.

**Figura 52:** Espectro de RPE do composto bhis4 a 77K. em metanol

#### 4.1.10.4 Voltametria Cíclica

Em experimentos de voltametria cíclica para o sólido bhis4, em metanol não foram observados sinais tanto em eletrodo de trabalho de platina como em carbono vítreo (eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> com varreduras de +2 a -2 Volts). A baixa solubilidade pode ser responsável pela não visualização de sinais.

#### 4.1.10.5 Análise Elementar

Tabela 22: Valores de obtidos e calculados para a análise elementar do sólido bhis4

Composto	C	H	N	Mn
Experimental	40,96	3,94	10,80	8,73
Calculado para [Mn <sup>IV</sup> (Hbhis)(OH) <sub>2</sub> (AcO)]	44,13	4,69	10,29	13,46
Calculado para [Mn <sup>IV</sup> (bhis) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	48,38	5,31	13,02	8,51

Assim, como para o composto bhis1 novamente nenhuma das formulações propostas corresponde, com precisão, aos resultados obtidos por análises de C,H,N e Mn. As outras análises novamente indicam a obtenção de um complexo mononuclear de Mn(IV). A dificuldade em obter com precisão a estrutura pode ser atribuída a uma possível contaminação da amostra com algum óxido de manganês

formado na síntese, o qual é um contaminante comum em sínteses com manganês, especialmente em meio básico.

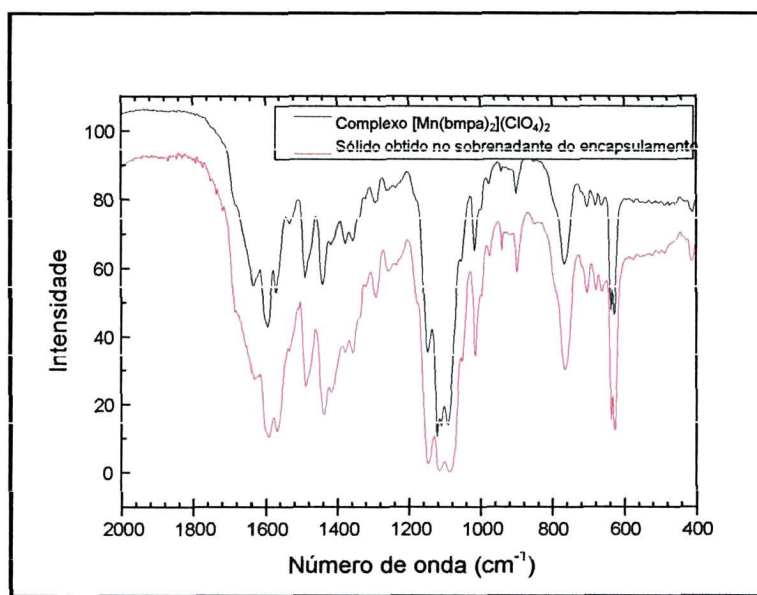
## 4.2 Caracterizações da zeólita após a formação do complexo intracavidade (complexo Mn-zeólita-ligante):

### 4.2.1 Caracterizações do sólido formado no sobrenadante da síntese com zeólita.

#### 4.2.1.1 Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido marrom floculento obtido do sobrenadante da síntese com tolueno/metanol:

Observou-se no espectro algumas vibrações características do complexo  $[\text{Mn}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , o que pode explicar o fato da porcentagem de manganês diminuir depois da síntese. Parte do manganês pode ter sido lixiviado para a solução formando, posteriormente, o composto de coordenação  $[\text{Mn}(\text{bmpa})_2]^{2+}$  no sobrenadante. A formação de um sólido nos causou espanto, pois não foi acrescentado nenhum contra-íon para que a precipitação ocorresse. No espectro vibracional na região do infravermelho, apresentado na Figura 53, observou-se que o sinal entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  está presente nos dois sólidos. No complexo este sinal é atribuído ao íon  $\text{ClO}_4^-$ , o qual foi adicionado para precipitação. Para o sólido obtido no sobrenadante a única possibilidade que encontramos para explicar o fato foi que o sinal pode ser atribuído a um silicato  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  proveniente da estrutura da zeólita, já que esta região também é característica de estiramento  $\nu(\text{Si-O})$ .

**Figura 53:** Espectro vibracional na região do infravermelho comparativo entre o sólido floculento obtido do sobrenadante da síntese de encapsulamento no solvente tolueno/metanol e o complexo puro  $[\text{Mn}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Espectro feito em pastilha de KBr.



#### 4.2.2 Caracterizações da zeólita com complexo Mn-bmpa imobilizados através de absorção atômica e análise elementar

Foram enviadas amostras das sínteses e sólidos obtidos após as lavagens para a análise por absorção atômica e análise elementar. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23:** Dados obtidos na absorção atômica e análise elementar.

Amostra*	Porcentagem De Mn(II) obtido (%)	Porcentagem de Carbono obtido (%)	Porcentagem de Nitrogênio obtido (%)	Porcentagem de Hidrogênio obtido (%)	Razão entre as porcentagens Mn/C
Mnzero	4,2				
Mnzem1	3,99				
Mnzem2	4,1				
Mnzem3	4,04				
Mnzet1	3,89	10,325	2,855	2,395	0,377
Mnzet2	3,86				
Mnzet3	3,7	9,646	2,722	2,275	0,384
					Mn/C=0,19 valor calculado p/ [Mn(bmpa) <sub>2</sub> ] <sup>+2</sup>

(\*)- Legenda: Mnzero= Zeólita Y metalada com Mn(II), Mnzem1= sólido obtido no encapsulamento do ligante bmpa em zeólita Y metalada com Mn(II) em solvente metanol, Mnzem2= sólido obtido após a lavagem em soxhlet de Mnzem1 em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Mnzem3= sólido obtido na lavagem de Mnzem2 em soxhlet com MeOH, Mnzet1= sólido obtido no encapsulamento do ligante em zeólita Y metalada com Mn(II) em solvente tolueno - metanol, Mnzet2= sólido obtido após a lavagem em soxhlet de Mnzet1 em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Mnzet3= sólido obtido na lavagem de Mnzet2 em soxhlet com MeOH.

Utilizou-se os valores obtidos para calcular a relação Mn/C para os sólidos obtidos após a síntese e segunda lavagem da síntese com solvente tolueno (Mnzet3), as quais são de 0,377 e 0,384. A relação Mn/C para a fórmula [Mn<sup>II</sup>(bmpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> é de 0,191, o que indica que na zeólita ocorreu apenas a complexação de uma molécula de ligante por átomo de manganês (Mn/C= 0,381). Observa-se também que os processos de lavagem das amostras não diminuem as quantidades de metal e ligante imobilizados na amostra.

Utilizou-se diversos solventes para fornecer condições energéticas diferentes. O tolueno poderia, através de seu mais alto ponto de ebulição, aumentar assim a difusão do ligante através dos poros da zeólita. A coloração amarela das zeólitas imobilizadas em metanol e na mistura tolueno/metanol apresentavam diferentes tons sendo mais claro em metanol e mais escuro na mistura de solventes indicando maior concentração de complexo imobilizado nessa segunda síntese. Por esse motivo

analisamos somente as porcentagens C, H e N para a amostra imobilizada na mistura de solventes.

### 4.3 Testes de Reatividade

#### 4.3.1 Estudo da ação catalítica dos compostos frente à oxidação de alcenos.

##### 4.3.1.1 Estudos catalíticos em fase homogênea

Iniciou-se os estudos de catálise através da reação de oxidação de cicloexeno, visto que alguns estudos demonstram bons resultados catalíticos de complexos de manganês em relação à geração de epóxido. Iniciou-se pelo uso do composto bhis1, por ser até então o composto mais cristalino, e que propomos como sendo um mononuclear de Mn(III). Nos experimentos realizados os rendimentos apresentaram-se baixos com o catalisador utilizado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24**— Resultados obtidos na catálise do sólido bhis1 frente à oxidação do cicloexeno.

Catalisador	oxidante	Solvente	Tempo (h)	Proporções (molares)	% molar de epóxido em relação ao oxidante	% molar de cetona em relação ao oxidante	% molar de álcool em relação ao oxidante
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DCM	1	500o:1000s	~0	~0	~0
Sólido bhis1				1c:500o:1000s	~0	~0	~0
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DCM	3	500o:1000s	~0	~0	~0
Sólido bhis1				1c:500o:1000s	~0	~0	~0
Branco				1000o:1000s	~0	~0	1
Sólido bhis1				1c:1000o:1000s	~0	~0	~0
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACN	2	500o:1000s	~0	~0	~0
Sólido bhis1				1c:500o:1000s	~0	~0	~0
Sólido bhis1'				1c:500o:1000s:1000i	~0	~0	~0
Branco	PhIO	ACN	2	100o:1000s	~0	~0	~0
Sólido bhis1				1c:100o:1000s	4	~0	~0
Sólido bhis1				1c:50o:1000s	~0	~0	~0

Legenda: DCM=diclorometano; ACN= acetonitrila; i= imidazol; c= catalisador; o=oxidante; s= substrato; bhis1= sólido cristalino obtido na primeira reação com o ligante H<sub>2</sub>bhis.

Kerschener e Shul'pin [42] explicam o baixo rendimento de alguns de seus complexos na epoxidação devido à reação competitiva de degradação de peróxido de hidrogênio que alguns complexos apresentam (como o modo de ação das catalases). Ou seja, os complexos com bons rendimentos na catalase tendem a não ter bons rendimentos como modelos para a epoxidação devido à decomposição prévia do agente oxidante da reação da epoxidação. Essa decomposição pode explicar os baixos rendimentos deste complexo perante à epoxidação, visto que o



sólido bhis1 possui uma boa reatividade de degradação do peróxido. Testou-se também o iodosobenzeno (PhIO), que foi selecionado como oxidante, já que este não sofreria a reação de decomposição, como a sofrida pelo peróxido de hidrogênio.

O estudo dos demais compostos com os ligantes H<sub>2</sub>bhis e H<sub>2</sub>bac também mostraram que estes não são ativos na reação de oxidação do cicloexeno como pode ser observado na Tabela 25.

**Tabela 25:** Reatividade dos compostos obtidos frente à oxidação de cicloexeno<sup>a</sup>.

Cat.	Oxidante	Solvente	Tempo (h)	Proporções(molares)	% molar de epóxido em relação ao oxidante	% molar de cetona em relação ao oxidante	% molar de álcool em relação ao oxidante
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	500o:1000s	~0	~0	~0
Bhis2				1c:500o:1000s	2	~0	~0
Bhis2				1c:1000o:1000s	1	~0	~0
Bhis2				1c:1000o:5000s	~0	~0	~0
Bhis2				1c:500o:1000s:1000i	~0	~0	~0
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	100o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Bhis2				1c:500o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Bhis2				1c:1000o:1000s: 500ac	~0	~0	~0
Bhis2				1c:1000o:1000s: 500ac	~0	~0	~0
Branco	PhIO	ACN	2	100o:1000s	~0	~0	~0
Bhis2				1c:100o:1000s	1	1	4
Bhis2				1c:50o:1000s	2	1	6
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	1000o:1000s	~0	~0	~0
Bhis3				1c:500o:1000s	4	~0	~0
Bhis3				1c:1000o:1000s	2	~0	~0
Bhis3				1c:1000o:5000s	~0	~0	~0
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	100o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Bhis3				1c:500o:1000s:500ac	3	1	1
Bhis3				1c:1000o:1000s: 500ac	2	1	5
Bhis3				1c:1000o:1000s: 500ac	~0	~0	~0
Branco	PhIO	ACN	2	100o:1000s	~0	~0	~0
Bhis3				1c:100o:1000s	3	2	7
Bhis3				1c:50o:1000s	3	4	13
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	1000o:1000s	~0	~0	~0
Bac3				1c:500o:1000s	3	~0	~0
Bac3				1c:1000o:1000s	2	~0	~0
Bac3				1c:1000o:5000s	~0	~0	~0
Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ACE	2	5000o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Bac3				1c:500o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Bac3				1c:1000o:1000s: 500ac	~0	~0	~0
Bac3				1c:1000o:1000s: 500ac	~0	~0	~0
Branco	PhIO	ACN	2	100o:1000s	~0	~0	~0
Bac3				1c:100o:1000s	1	1	3
Bac3				1c:50o:1000s	4	4	15

<sup>a</sup>ACE= acetona ACN= acetonitrila; i= imidazol; ac= ácido acético; c= catalisador; o= oxidante; s= substrato; bhis2= sólido obtido na reação com perclorato de Mn(II) com o ligante H<sub>2</sub>bhis. bhis3= sólido obtido na reação com perclorato de Mn em meio básico com o ligante H<sub>2</sub>bhis. bac3= sólido obtido na reação perclorato de Mn(II) em água com o ligante H<sub>2</sub>bac.

Os compostos bac1, bac2 e bhis4 não foram testados devido ao seu baixo rendimento na síntese e a demora na obtenção dos mesmos.

Alguns fatores que podem ter influenciado no baixo rendimento destes compostos, serão discutidos a seguir.

A atividade catalítica dos complexos de manganês, como catalisadores de epoxidação depende, neste caso, da formação de estados de oxidação mais elevados, o intermediário manganês-oxo e, de sua habilidade para transferir oxigênio para o substrato, que neste caso deve ser dificultada pela natureza dos ligantes.

Recentemente Shul'pin [42] descobriu que a atividade catalítica do manganês(IV), na oxidação de hidrocarbonetos saturados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aumenta drasticamente se uma pequena amostra de ácido carboxílico for adicionada na solução reacional. Sem o ácido, um de seus compostos catalisa a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $\text{O}_2$  em solução de acetonitrila e temperatura ambiente. Se um alcano é adicionado na solução de reação, somente pouca amostra de produto é oxigenado observando-se apenas atividade de desproporcionamento de peróxido. O ácido acético é o mais conveniente co-catalisador nestas reações, contudo outros ácidos como propiônico ou trifluoracético podem ser usados. Shul'pin observou também nas epoxidações de olefinas, em presença de ácido acético, que a reação em solvente acetonitrila é muito mais eficiente do que a reação nas mesmas condições em solvente acetona. Em nossos experimentos o rendimento foi alterado de modo pouco significativo com a adição de ácido acético, visto que utilizamos justamente o solvente acetona, o qual foi observado por Shul'pin possuir menor rendimento quando adiciona-se o ácido carboxílico. Nossa escolha por acetona se deu devido ao fato de que alguns pesquisadores, incluindo Shul'pin, observaram que a decomposição do peróxido seria suprimida pela utilização da acetona como o solvente da reação, e deste modo a adição de ácido carboxílico neste solvente talvez impedisse a decomposição do peróxido observada em nossos compostos[42].

Oki [43], tem sugerido que o mecanismo para esta oxidação envolve a transferência de um átomo de oxigênio do iodosobenzeno (ou outro doador de oxigênio) para o catalisador, formando um complexo oxo  $\text{Mn(V)}$ ,  $\text{LMn=O}^+$ , que então comporta-se como um oxidante de dois elétrons para o substrato para formar o epóxido. O iodosobenzeno é utilizado então como oxidante primário. Oki [43]

também sugere que nos complexos estudados com bases de Schiff tetradentadas, com seis coordenações, nos quais água ou etanol estão coordenados nas posições axiais, e são mais eficazes na catálise de epoxidação do cicloexeno do que os complexos com cinco coordenações, com íon  $\text{Cl}^-$  na posição axial. Supostamente, por esta razão, é essencial que a coordenação axial no complexo Mn seja fraca o suficiente para permitir a formação do complexo intermediário oxo-Mn(V). É bem determinado que nos complexos com seis coordenações o ligante axial é literalmente substituído por moléculas de solventes polares, as quais deveriam ser substituídas pelo ligante oxo[43]. Observando estes fatos pode-se sugerir que caso os complexos obtidos possuam coordenações axiais fortes, a formação do complexo intermediário poderia ser dificultada. Essa dificuldade impediria a atividade catalítica dos compostos obtidos, e explicaria o fato de que mesmo utilizando outro oxidante a reação de epoxidação não ocorre significativamente nos compostos estudados nesse trabalho. Para os três compostos aqui estudados há duas moléculas do ligante completando a esfera de coordenação do manganês, não deixando pontos de coordenação livres, o que deve dificultar a interação do oxidante com o centro metálico. Os compostos de manganês apresentados na literatura, que apresentam maior reatividade, são aqueles com ligantes bases de Schiff que apresentam duas posições axiais lábeis com formação do intermediário  $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$  nessa posição. Além disso, a densidade eletrônica elevada proporcionada pelo ligante (quatro átomos de oxigênio coordenados) deve estar diminuindo a acidez de Lewis do centro metálico frente às moléculas do oxidante.

Enzimas, assim como complexos sintéticos contendo manganês, são conhecidos por catalisar muito eficientemente a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Adicionando bases, particularmente o imidazol, acelera-se significativamente a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por complexos de manganês, e assim ocorre a degradação antecipada do oxidante impedindo a reação de epoxidação com rendimentos significativos[45]. Contudo, em alguns casos, como no observado por Krishnan [16], a adição de uma base nitrogenada como o imidazol é essencial, visto que nenhuma epoxidação em peróxido de hidrogênio é observada na ausência do imidazol. Segundo Krishnan o imidazol tem um forte efeito em comparação a outras bases nitrogenadas na aceleração da transferência do oxigênio para a olefina, fato que explica a necessidade de sua presença em algumas reações de epoxidação.

Atribui-se o aumento da atividade catalítica na presença de imidazol por sua ação básica facilitando a desprotonação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em nossos experimentos, no entanto, não observamos aumento da reatividade pela adição de imidazol.

O solvente acetonitrila possui uma alta habilidade para ocupar os espaços vacantes ao redor do centro metálico e impede a aproximação de moléculas oxidantes ao centro catalisador, o que diminui as porcentagens de conversão do substrato[13]. Porém, este solvente possui um ponto de ebulição maior do que o do diclorometano, garantindo assim nos casos onde o catalisador somente era solúvel em diclorometano ou em acetonitrila, maior confiabilidade na concentração da mistura reacional, impedindo que as concentrações fossem alteradas por uma possível evaporação do solvente durante o procedimento de injeção da amostra no cromatógrafo, sendo por isso usado em nossos experimentos. No entanto a substituição do solvente não modificou o resultado das reações.

Os resultados obtidos com o sólido bmpa1 (ou seja  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ ), foram bastante diferenciados dos demais compostos. A substituição do peróxido como oxidante por iodosobenzeno aumentou significativamente a atividade catalítica, como pode ser observado na Tabela 26.

**Tabela 26:** Reatividade do sólido bmpa1- Epoxidação

Catalisador	Oxidante	Solvente	Tempo (h)	Proporções (molares)	% molar de epóxido em relação ao oxidante	% molar de cetona em relação ao oxidante	% molar de álcool em relação ao oxidante
Branco	$\text{H}_2\text{O}_2$	ACE	2	1000o:1000s	~0	~0	~0
Bmpa1				1c:500o:1000s	4	~0	~0
Bmpa1				1c:1000o:1000s	1	~0	~0
Bmpa1				1c:5000o:1000s	~0	~0	~0
Bmpa1				1c:500o:1000s:1000i	~0	~0	~0
Bmpa1				1c:500o:1000s:500ac	~0	~0	~0
Branco	PhIO	ACN	2	100o:1000s	~0	~0	~0
Bmpa1				1c:100o:1000s	93	~0	~0
Bmpa1				1c:50o:1000s	68	6	~0
Bmpa1				1c:25o:1000s	67	~0	~0

Legenda: ACE = acetona ACN= acetonitrila; i= imidazol; c= catalisador; o = oxidante; s= substrato; bmpa1= sólido obtido reação com o ligante bmpa.

Krishnan [16] observou que o complexo de manganês(II),  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Pdhteren})]$ , é mais eficaz para conversão de cicloexeno do que o complexo de manganês com estados de oxidação mais elevados no mesmo ambiente ligante (base de Schiff).

Observou também, que complexos de manganês com base de Schiff apenas com N como pontos de coordenação, são melhores catalisadores de epoxidação do que os complexos com oxigênios coordenados.

Analisando os resultados a partir destes dados, pode-se dizer que, como o ligante bmpa possui apenas átomos de nitrogênio como possíveis pontos de coordenação, que estabiliza o manganês em estado de oxidação II, seus compostos apresentam maior reatividade do que nos demais ligantes estudados. Quanto ao baixo rendimento em peróxido de hidrogênio pode-se dizer que, como este foi, dentre os composto estudados, o mais eficiente na degradação do peróxido, a reação de epoxidação foi desfavorecida com esse oxidante.

#### 4.3.1.2 Estudos catalíticos em fase heterogênea

Como os resultados com o ligante bmpa foram os mais promissores em iodosobenzeno, testou-se a reatividade do composto de coordenação imobilizado em zeólita NaY nas mesmas condições. Os resultados são apresentados na Tabela 27. Observou-se melhores rendimentos em baixas concentrações de iodosobenzeno. Contudo, a epoxidação não é favorecida com considerável formação de álcool alílico. Atribui-se esse resultado a um possível confinamento do composto na cavidade zeólita que deve facilitar esse processo

**Tabela 27:** Reatividade do composto imobilizado em zeólita.

Catalisador	Oxidante	Solvente	Tempo (h)	Proporções	% molar de epóxido em relação ao oxidante	% molar de cetona em relação ao oxidante	% molar de álcool em relação ao oxidante
Mnzeo	PhIO	ACN	40	10o:1000s	1	0	3
Mnzet3				1c:100o:1000s	8	0	6
Mnzet3				1c:50o:1000s	12	5	43
Mnzet3				1c:25o:1000s	9	10	73

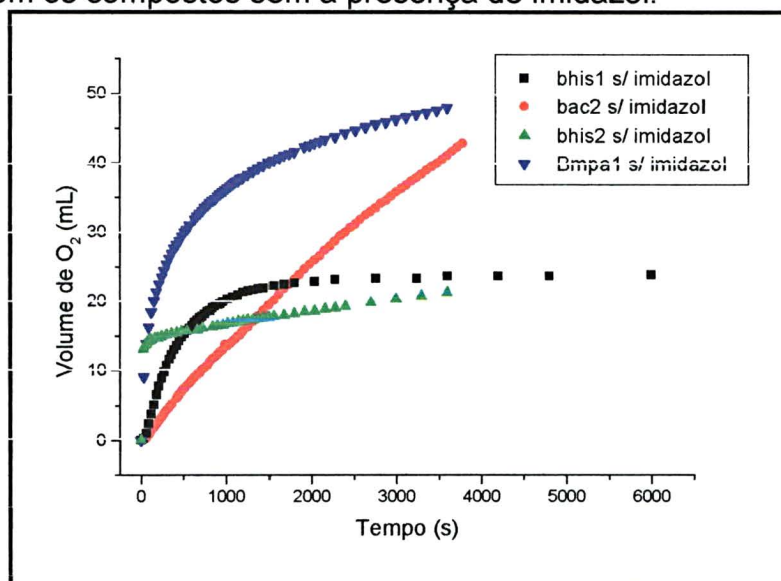
Legenda: ACN= acetonitrila; i= imidazol; c= catalisador; o= oxidante; s= substrato; mnzet3= zeólita obtida na 2ª lavagem com diclorometano da zeólita imobilizada em tolueno/metanol.

Quanto à zeólita apenas metalada com manganês(II) (Mnzeo) pôde-se observar que as reações de oxidação não ocorrem, visto que a zeólita somente metalada degrada o oxidante, formando imediatamente o óxido de manganês. Essa oxidação pode ser observada através da mudança de cor da zeólita de branco para preto.

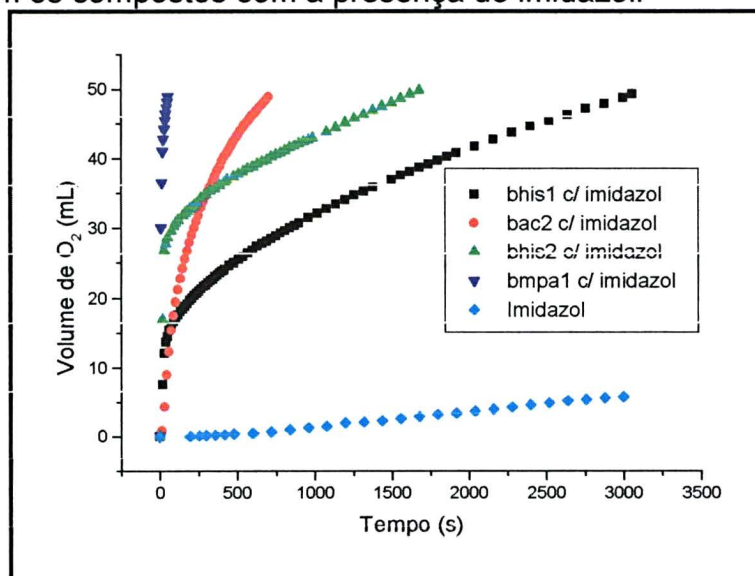
#### 4.3.2 Estudo da decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ dos compostos como modelos para Catalase

Para as reações de atividade catalítica dos complexos frente à decomposição do peróxido foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 28. Os volumes de  $\text{O}_2$  evoluído com o tempo, com e sem a base heterocíclica (imidazol), podem ser observados nas Figuras 54 e 55. A comparação da reação em diferentes solventes é apresentada na Figura 56.

**Figura 54:** Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com os compostos sem a presença de imidazol.



**Figura 55:** Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com os compostos com a presença de imidazol.



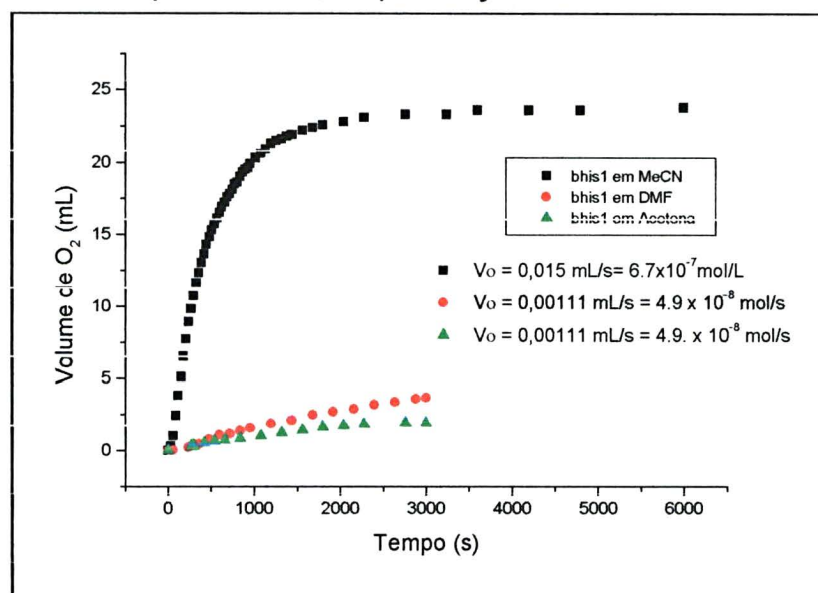
Observa-se que a adição de uma base heterocíclica, imidazol, aumenta significativamente as velocidades iniciais das reações. O complexo que apresentou maior velocidade inicial nas duas condições, com e sem imidazol, foi o bmpa1 que passou de  $1,34 \times 10^{-5}$  mol/s de  $O_2$  gerado sem imidazol, para  $4,46 \times 10^{-5}$  mol/s na reação com imidazol. Apesar do complexo bmpa1 se tratar de um mononuclear,  $[Mn^{II}(bmpa)_2](ClO_4)_2$ , os resultados foram melhores do que os obtido por Zhang em um binuclear, que foi de  $5,33 \times 10^{-8}$  mol/s sem imidazol e  $1,72 \times 10^{-6}$  mol/s com imidazol [2]. Cada molécula do complexo bmpa1, sem a adição de imidazol promovia a decomposição, nos 14 minutos iniciais da reação, de 718 moléculas de  $H_2O_2$  por segundo. Após a adição de imidazol nos 55 segundos iniciais da reação passava a decompor 1092 moléculas de  $H_2O_2$  por segundo, contudo estes valores ainda são pequenos, comparando-se com os da enzima catalase, da bactéria *Lactobacillus plantarum*, que é de  $2 \times 10^5$  moléculas de  $H_2O_2$  por segundo[46]. Foi detectada a presença de uma base heterocíclica nas vizinhanças do sítio ativo da catalase. Acredita-se que a base acelera a homólise da ligação O-O e estabiliza a espécie  $Mn(IV)=O$  intermediária formada [11]. No entanto, a presença dessa espécie intermediária nos ciclos catalíticos para nossos complexos ainda não pode ser comprovada.

A atividade catalítica dos complexos considerando-se as velocidades iniciais seguem a seguinte ordem decrescente: bmpa1 > bhis2 > bhis1 > bac2 > bhis4 > bac1 >> bhis3. O composto bmpa1 é o único que apresenta somente átomos de N na esfera de coordenação, o que sugere a importância deste elemento na esfera de coordenação do centro de manganês, para a ativação do peróxido de hidrogênio. Essa esfera de coordenação estabiliza  $Mn(II)$  e a maioria dos compostos descritos na literatura, assim como as catalases, apresentam-se nesse estado de oxidação. Nos processos catalíticos cujos mecanismos foram estudados e comprovados, a adição de  $H_2O_2$  forma a espécie oxidada  $Mn(IV)$ , a qual pela adição de nova molécula de  $H_2O_2$  retorna à forma ativa  $Mn(II)$ .

A velocidade de desproporcionamento do  $H_2O_2$  para o catalisador bhis1 (Figura 56), em diferentes solventes, segue esta ordem: acetonitrila >> dimetilformamida > acetona. O efeito do solvente tem sido reportado na literatura pelo fato de moléculas de solvente fortemente coordenadas, dificultarem a aproximação e coordenação de moléculas de  $H_2O_2$  ao metal [12].

A decomposição de peróxido foi mais rápida para os complexos com os catalisadores do que para seus precursores da síntese ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ ), ou ainda com possíveis óxidos contaminantes dos sólidos formados e a base heterocíclica adicionada. Os sais precursores apresentaram porcentagens insignificantes de evolução de  $\text{O}_2$ , comparando-se com seus complexos e principalmente com relação a enzima.

**Figura 56:** Evolução de oxigênio devido à decomposição de peróxido de hidrogênio de soluções com o composto bhis1, na presença de diferentes solventes.



Nakamura [8] observou dependência da velocidade da reação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que explica as variações nos rendimentos encontrados em proporções menores de peróxido nos sólidos bac2 e bhis1, que apresentaram rendimento maior com concentrações menores de peróxido do que com concentração maiores.

Em todas as reações obteve-se a solubilização dos compostos que reagiram em fase heterogênea obtendo-se ao final soluções com coloração amarela. Para aqueles compostos nos quais variou-se a concentração de peróxido, observa-se que com o aumento de sua concentração cai a velocidade inicial de decomposição. As maiores velocidades são obtidas quando aproxima-se da relação estequiométrica  $1\text{H}_2\text{O}_2$ :  $1\text{complexo}$ . Essa observação, juntamente ao fato de que a cor da solução muda, nos indicam que o complexo é destruído durante a reação.



Comparando os complexos do mesmo ligante observa-se diferentes rendimentos para diferentes modos de coordenação e estados de oxidação do metal.

**Tabela 28:** Condições experimentais e resultados das reações de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os compostos de coordenação sintetizados.

Composto de coordenação ( $1 \times 10^{-3}$ mol/L)	Solvente	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	Resultados s/ imidazol				Resultados c/ imidazol			
			% $\text{O}_2$	N.T. ( $\text{s}^{-1}$ )	Tempo*	Vo (mol/s)	% $\text{O}_2$	N.T. ( $\text{s}^{-1}$ )	Tempo*	Vo (mol/s)
bmpa1 <sup>fho</sup>	ACN	4,9	31,4	718	840s	$1,34 \cdot 10^{-5}$	44,6	1092	55s	$4,46 \cdot 10^{-5}$
		2,5	31,7	316	840s	$8,78 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
		1,8	2,9	21,8	840s	$1,65 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
bac1 <sup>fhe</sup>	MeOH	1,25	n.p.	n.p.	840s	n.p.	-	-	-	-
		4,9	0,7	15,6	3000s	$3,74 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
		4,9	32,8	797	3000s	$2,23 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
bac2 <sup>fhe</sup>	DMF	2,5	7,8	95	3000s	$4,24 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
		1,8	36,8	729	3000s	$4,95 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
		1,25	6,88	607	3000s	$2,5 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
bhis1 <sup>fhe</sup>	ACN	4,9	9,6	214	690s	$2,23 \cdot 10^{-7}$	44,2	1082	690s	$2,38 \cdot 10^{-6}$
		4,9	19,9	491	1440s	$6,7 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
		2,5	30,6	376	1440s	$2,38 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
	DMF	1,8	47,6	437	1440s	$2,83 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
		1,25	31,6	191	1440s	$4,46 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
		4,9	21,3	520	3000s	$6,7 \cdot 10^{-7}$	44,4	1087	3000s	$1,78 \cdot 10^{-5}$
bhis2 <sup>fhe</sup>	DMF	4,9	3,65	81,5	3000s	$4,9 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
bhis3 <sup>fhe</sup>	ACE	4,9	1,73	42,4	3000s	$4,9 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-
bhis4 <sup>fhe</sup>	DMF	4,9	18,5	453	3000s	$1,95 \cdot 10^{-5}$	36,3	888	690s	$2,53 \cdot 10^{-5}$
imidazol	MeOH	4,9	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.	-	-	-	-
	MeOH	4,9	2,65	64,7	3000s	$1,49 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
	ACN	4,9	-	-	-	-	5,3	129	3000s	$1,16 \cdot 10^{-8}$

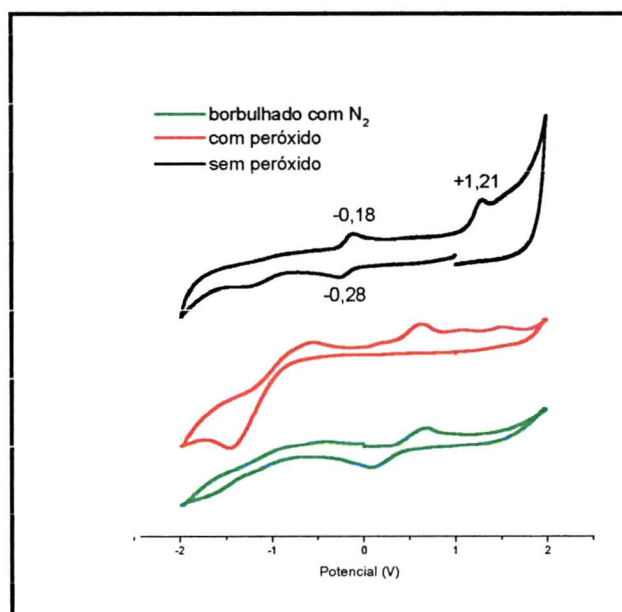
Legenda: fho= fase homogênea; fhe= fase heterogênea; \* tempo escolhido para o cálculo; n.p.= não produziu gás suficiente para ser acompanhado pelo método utilizado; Vo= velocidade inicial da reação (obtida pelo método da tangente a curva de evolução de  $\text{O}_2$ ); MeOH= metanol; ACN= acetonitrila; DMF= dimetilformamida; ACE= acetona; % $\text{O}_2$ =rendimento da reação em porcentagem de gerado  $\text{O}_2$ ; N.T. = número de turnovers ( quantidade de matéria de substrato convertido / quantidade de matéria do complexo).

O fato de que as soluções das reações de catálise mudavam de cor, indicando modificação das estruturas dos complexos, motivou o acompanhamento da alteração de dois deles (bmpa1 e bhis1) frente à adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4.3.2.1 Estudo da reatividade do sólido bhis1 frente À adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A Figura 57 apresenta as variações observadas no voltamograma do complexo bhis1, causadas pela adição de peróxido à solução deste complexo. A voltametria cíclica realizada em diclorometano, grau espectroscópico, com TBAPF<sub>6</sub> como eletrólito suporte, e em eletrodo de trabalho de carbono vítreo, apresenta antes da adição de peróxido, uma onda quasi-reversível em  $E_{1/2} = -0,2V$ , que foi atribuída ao processo redox Mn(II)→Mn(III). A curva vermelha da mesma figura foi realizada após a adição  $1,25 \times 10^{-3}$  mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a qual apresentou várias ondas que não estavam presentes na curva original. As ondas observadas em  $E_{pc} = -1,5V$  e  $E_{pc} = -0,7V$  podem ser atribuídas ao dioxigênio dissolvido, gerado na reação de desproporcionamento do peróxido[8] ou ainda de alguma espécie intermediária com manganês formada na solução. A curva verde mostra que após borbulhar N<sub>2</sub> as ondas relacionadas ao O<sub>2</sub> dissolvido desaparecem do voltamograma e as ondas características do complexo mudam ou desaparecem, indicando a modificação da espécie inicial. Observa-se na solução final uma onda com picos anódicos ( $E_{pa} = 0,68V$ ) e catódicos ( $E_{pc} = 0,10V$ ) deslocados para potencial mais positivo do que o composto inicial. Observa-se uma nova onda em  $E_{pa} = 0,68V$  e  $E_{pc} = 0,10V$ , a qual encontra-se catodicamente deslocada com relação ao complexo inicial.

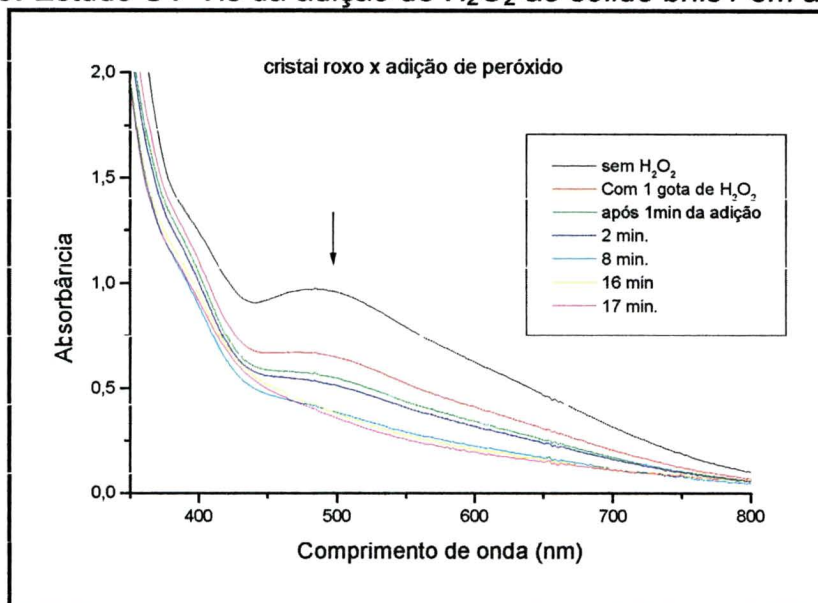
**Figura 57:** Acompanhamento eletroquímico da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a solução de bhis1.



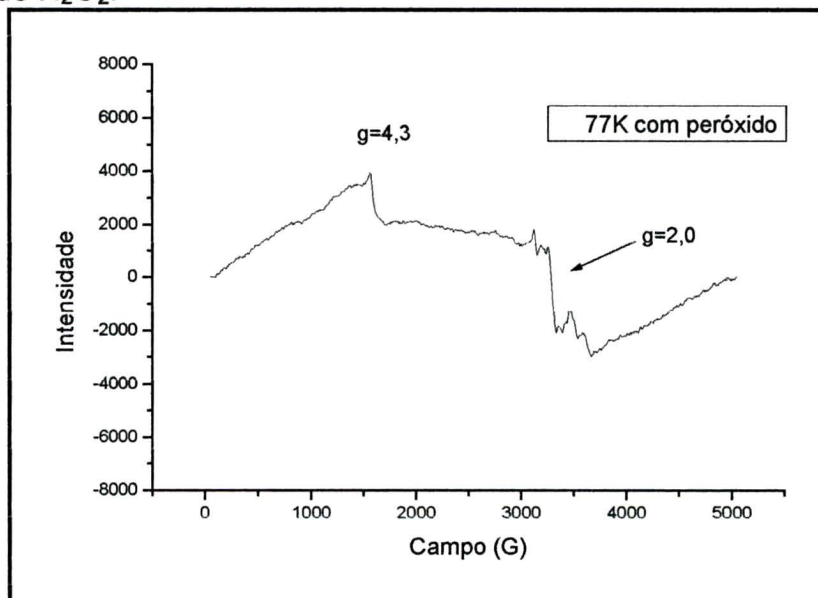
A Figura 58 apresenta o espectro eletrônico do complexo bhis1 e as mudanças causadas pela adição de 1 gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). A curva original do

complexo (curva preta) exibe uma forte absorção em 486 nm, que diminui de intensidade até desaparecer após 17 minutos da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando a solução passa de roxo para amarela, cor citada na maioria das referências consultadas. A coloração amarelada é típica de compostos de  $\text{Mn(IV)}$  com esferas de coordenação ricas em átomos de oxigênios coordenados.

**Figura 58:** Estudo UV-Vis da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao sólido bhis1 em acetonitrila.



**Figura 59:** RPE- acompanhando a reação do composto bhis1 em diclorometano após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



O acompanhamento por RPE foi feito a partir de uma solução do complexo em diclorometano. Monitorou-se a solução original, que é silenciosa em RPE, pois o complexo possui o metal no estado de oxidação +3. Ao adicionar o peróxido

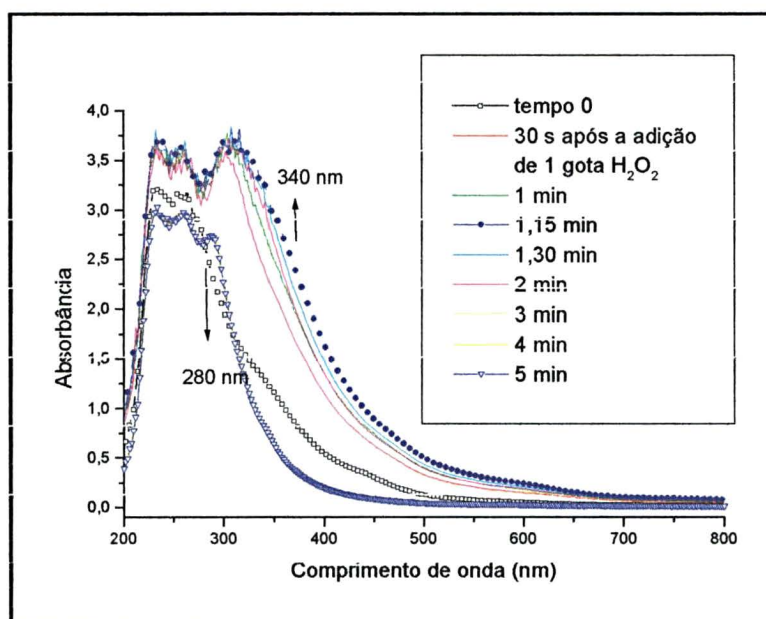
congelou-se a solução a 77K e observou-se um sinal muito intenso, como mostra a Figura 59. Este sinal se manteve com o passar a reação, e não se modificou ao longo do experimento. O sinal sugere que o estado de oxidação +4 é atingido pelo composto durante a reação, pois o RPE feito em banda-X da solução em diclorometano apresentou sinal intenso em  $g = 2,0$  e outro sinal em  $g = 4,3$  indicando presença de Mn(IV) ( $I=5/2$ ) [39,40,41].

A avaliação conjunta das três técnicas (voltametria cíclica, RPE e espectroscopia eletrônica) indicam a oxidação do manganês para Mn(IV). No entanto, o isolamento da nova espécie formada e sua completa caracterização não foram possíveis. Este estudo indica que a adição de peróxido provoca a oxidação irreversível do composto bhis1, o que justifica sua baixa reatividade frente à decomposição de peróxido e sua ausência de ação catalítica frente à epoxidação de alcenos.

#### 4.3.2.2 Estudo da reatividade do sólido bmpa1 frente à adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ .

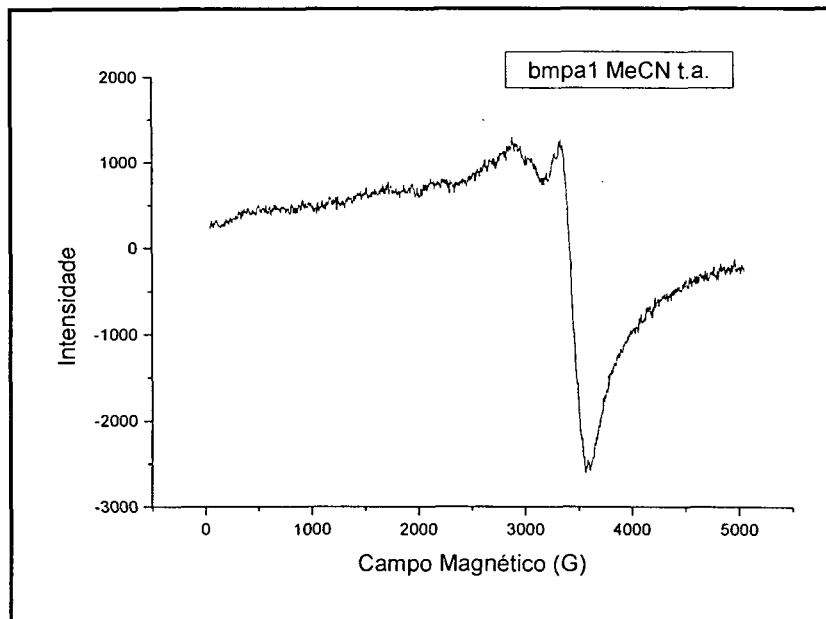
O acompanhamento da adição de peróxido através de espectro eletrônico pode fornecer algumas informações a respeito da espécie intermediária que se forma durante a reação. A Figura 60 mostra que, inicialmente o sólido bmpa1 apresenta um ombro em 340nm, referente à transição de transferência de carga  $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{ligante}$  (TCML). Com a adição de peróxido de hidrogênio este ombro desaparece, visto que ocorre um aumento significativo da absorbância na região. Esta variação do espectro indica a formação de uma espécie intermediária, cuja concentração diminui ao longo do experimento caracterizada pela queda da absorbância. Ao final do experimento observa-se uma banda em 280nm, a qual pode ser caracterizada como transição de transferência de carga devido a sua alta absorbância.

**Figura 60:** Espectro eletrônico e acompanhamento da adição de peróxido a uma solução de bmpa1 em acetonitrila



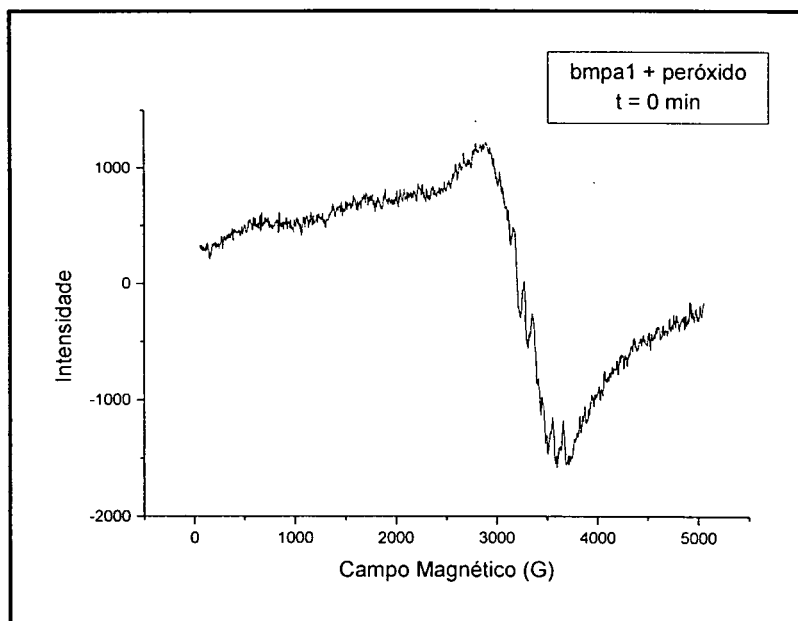
O acompanhamento da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução do sólido bmpa1 em acetonitrila foi acompanhado também por RPE. A solução original apresentou um sinal característico da espécie  $\text{Mn(II)}$ , como pode ser observado na Figura 61.

**Figura 61:** Espectro de RPE a temperatura ambiente, em acetonitrila do sólido bmpa1.

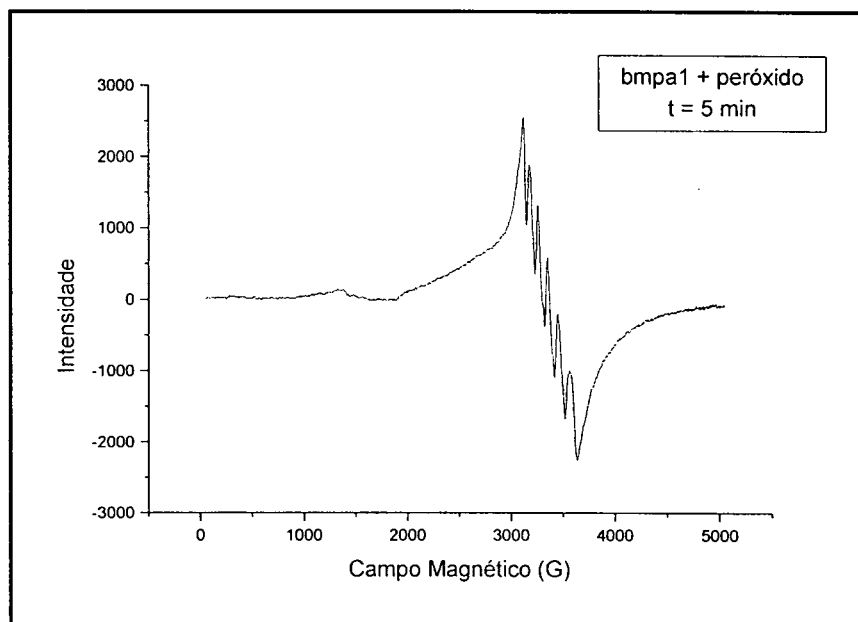


Ao adicionar o peróxido observam-se mudanças na espécie original como apresentado na Figura 62, onde começa a ocorrer um desdobramento no sinal em  $g=2$ , e após 5 minutos da adição do peróxido nota-se o surgimento de um sinal em  $g=4,3$  que se mantém com o passar do tempo reacional como pode ser observado nas figuras 63, 64 e 65, em temperatura ambiente e 77K. O sinal sugere que o estado de oxidação +4 é adquirido pelo composto durante ou após a reação, pois o RPE feito em banda-X da solução em acetonitrila apresentou sinal intenso em  $g = 2,0$  e outro sinal de menor intensidade em  $g = 4,3$  indicando presença de Mn(IV) ( $I=5/2$ ) [39,40,41].

**Figura 62:** Espectro de RPE a temperatura ambiente, da solução de bmpa1 em acetonitrila, imediatamente após a adição de peróxido de hidrogênio.

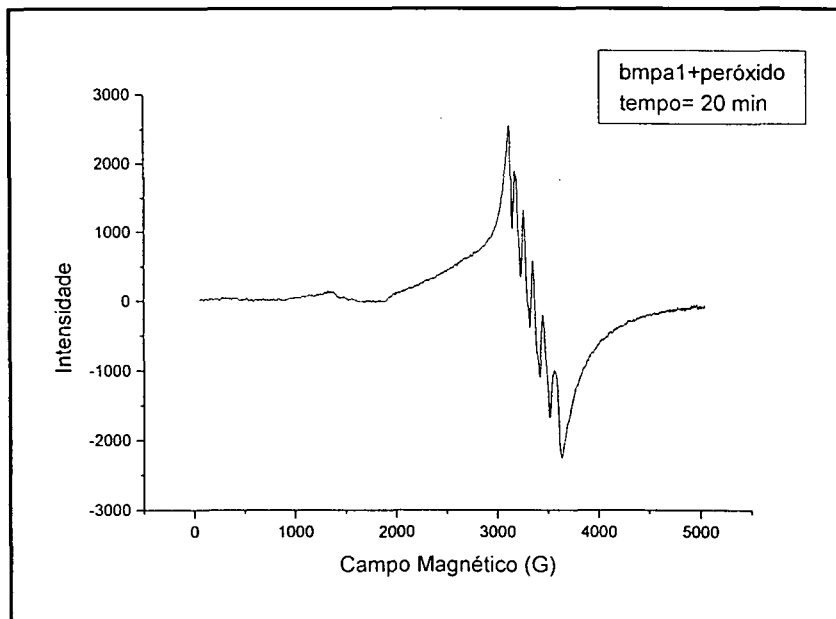


**Figura 63:** Espectro de RPE a temperatura ambiente, da solução de bmpa1 em acetonitrila, 5 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio.

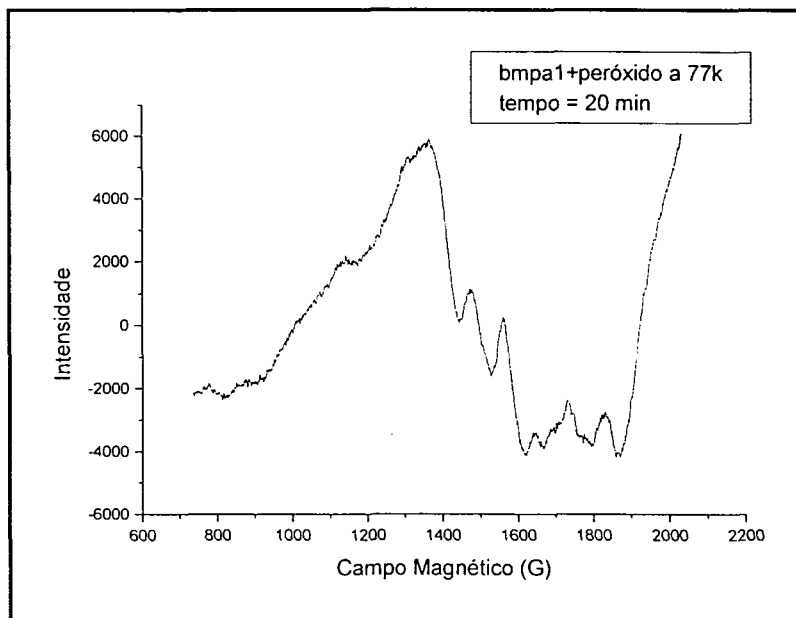


A manutenção do espectro de RPE após 20 minutos indica a conversão irreversível do composto bmpa em uma forma oxidada. No entanto, a variação observada com o tempo no espectro eletrônico indica a formação de uma espécie intermediária, a qual deve ser a espécie responsável pela reatividade do composto.

**Figura 64:** Espectro de RPE a 77K da solução de bmpa1 em acetonitrila, 20 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio.



**Figura 65:** Espectro de RPE a 77K da solução de bmpa1 em acetonitrila, em  $g=4,3$  aos 20 minutos após a adição de peróxido de hidrogênio.





## 5 - Conclusões

### 5.1 Caracterizações dos compostos de coordenação

#### 5.1.1 Caracterizações do Composto formado com o ligante bmpa :

As análises feitas para este sólido apontam para a formação do complexo  $[\text{Mn}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , sendo que as análises de raios-X confirmam a formação deste complexo mononuclear, iônico, com duas moléculas do ligante e com dois percloratos como contra-íons. A análise de raios-X também apresentou que há a formação de dois confôrmers diferentes, onde um confômero possui uma amina *trans* a uma piridina e o outro confômero apresenta uma amina *trans* a outra amina, e esta conformação possui a geometria com menor distorção.

#### 5.1.2 Caracterizações dos Compostos sintetizados a partir do ligante H<sub>2</sub>bac :

Através dos experimentos realizados com diferentes sais de partida, obteve-se:

- Na síntese com o sal de partida  $\text{MnCl}_2$ , ou seja composto bac1, o complexo formado trata-se de um monômero de manganês (IV), onde duas moléculas de ligante H<sub>2</sub>bac apresentam-se monodesprotonadas e coordenadas ao metal. Os cloretos presentes na síntese podem tanto estar coordenados ao metal quanto serem os contra-íons do complexo. Análises da estrutura através de difração raios-X seriam necessárias para a definição entre essas duas possibilidades  $[\text{Mn}(\text{Hbac})_2]\text{Cl}_2$  ou  $[\text{Mn}(\text{Hbac})_2\text{Cl}_2]$ .
- Nas sínteses com o sal de partida  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$  os complexos formados dependem da presença ou não de água na solubilização do ligante. O complexo formado na ausência de água como solvente, ou seja bac2, apresenta a estrutura de um monômero de manganês(IV) onde apenas uma molécula de ligante totalmente desprotonado coordena-se ao metal, e os demais pontos de coordenação podem ser preenchidos por diferentes moléculas que estejam presentes na solução. Duas possibilidades por nós sugeridas seriam  $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $[\text{Mn}(\text{bac})(\text{ClO}_4)(\text{OH})]$ . Para a definição entre as duas proposições seria necessário análise da estrutura por raios-X. Quanto ao complexo formado na presença de água como solvente, ou seja bac3, todas as análises indicam a formação de um monômero de Mn(IV), onde duas moléculas de ligantes apresentam-se coordenadas ao metal, com uma molécula totalmente

desprotonada e a outra ligante monodesprotonada e uma molécula de perclorato como contra-íon do complexo,  $[\text{Mn}(\text{Hbac})(\text{bac})](\text{ClO}_4)$ .

Em geral a esfera de coordenação do ligante  $\text{H}_2\text{bac}$  conduziu a composto mononucleares com estado de oxidação elevado (IV).

### 5.1.3 Caracterizações dos Compostos sintetizados a partir do ligante $\text{H}_2\text{bhis}$ :

O ligante  $\text{H}_2\text{bhis}$  forma diferentes complexos a partir de diferentes sais de partida e pHs. Os compostos formados são:

- $\text{bhis1-}$  cuja estrutura ainda não foi elucidada. A maioria dos experimentos apontam para um complexo mononuclear de manganês(III), neutro. Contudo as análises de C,H,N não confirmam a formação de nenhuma das estruturas propostas. Para a definição entre as proposições seria necessário análise da estrutura por raios-X.
- $\text{bhis2-}$  as análises realizadas indicam a formação de um complexo mononuclear de manganês(IV) com dois ligantes totalmente desprotonados, formando um complexo neutro de fórmula  $[\text{Mn}(\text{bhis})_2]$ ;
- $\text{bhis3-}$  para este composto as caracterizações sugerem a formação de um composto mononuclear de manganês(IV) com os dois ligantes monodesprotonados, formando um composto iônico com duas moléculas de perclorato provenientes do sal de partida como contra-íon, o complexo  $[\text{Mn}(\text{Hbhis})_2](\text{ClO}_4)_2$ ;
- $\text{bhis4-}$  para este composto as análises de C, H, N e Mn não permitem a formulação com precisão da estrutura , mas os experimentos sugerem que o composto é um monômero de manganês no estado de oxidação +4.

### 5.1.4 Caracterizações da zeólita após a formação do complexo intracavidade (complexo Mn-zeólita-ligante):

Com os valores obtidos nas absorções atômicas verificou-se que o  $\text{Mn}^{+2}$  não é lixiviado da zeólita durante as lavagens em soxhlet. Os valores de C, H, N em conjunto com absorção atômica de  $\text{Mn}^{+2}$  mostraram que apenas uma molécula do ligante está coordenada a cada metal contido na zeólita.

## 5.2 Testes de Reatividade

### 5.2.1 Estudo da ação catalítica dos compostos frente à oxidação de alcenos.

#### 5.2.1.1 Estudos catalíticos em fase homogênea

Alguns dos compostos formados com os ligantes bmpa, H<sub>2</sub>bac e H<sub>2</sub>bhis foram estudados como catalisadores na oxidação de cicloexeno com peróxido de hidrogênio como oxidante. Mostraram-se inativos na oxidação devido à capacidade dos compostos de degradarem o oxidante (em água e dioxigênio). Os compostos obtidos com os ligantes oxigenados H<sub>2</sub>bac e H<sub>2</sub>bhis, mesmo em presença de outro oxidante (PhIO), não melhoram seu desempenho na oxidação do substrato. Contudo, o complexo [Mn(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> apresentou os rendimentos muito melhores na reação de oxidação com a mudança de oxidante, com rendimentos de 90% de cicloexenóxido. A estabilização do átomo de manganês em estado de oxidação(II) deve ser a responsável pela diferença de reatividade entre esses compostos.

#### 5.2.1.2 Estudos catalíticos em fase heterogênea

Como somente o ligante bmpa foi imobilizado em zeólita, testou-se a catálise oxidativa de cicloexeno apenas com esse ligante, em fase heterogênea. Esta catálise apresentou rendimento de até 73% de cicloexenol, a formação preferencial do álcool alílico com o oxidante PhIO. A imobilização do complexo no suporte deve ter modificado o mecanismo da reação com proporções distintas dos produtos formados em comparação à reação homogênea.

### 5.2.2 Estudo da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Modelos para Catalase

A maioria dos compostos sintetizados possui atividade, decompondo o peróxido de hidrogênio. Os catalisadores obedecem à seguinte ordem decrescente de reatividade: bmpa1> bhis2> bhis1> bac2> bhis4> bac1>> bhis3. O solvente utilizado influencia muito na atividade devido a sua possível coordenação ao metal, o que pode dificultar o acesso do peróxido ao metal. Em geral os compostos apresentam boa atividade considerando que, em geral, os compostos aqui estudados são mononucleares e o sítio ativo da Mncat é binuclear. Os compostos apresentaram-se melhores catalisadores do que algum compostos binucleares citados em vários artigos pesquisados.

## 6 - Referências bibliográficas.

- [1] KAIM, W.- **Bioinorganic Chemistry** - John Wiley & Sons, 1994, p. 3, 35-36.
- [2] ZHANG, J.; LUO, Q.; DUAN, C.; WANG, Z. E MEI, Y. Synthesis, crystal structure and properties of a new dinuclear manganese(III) complex: a mimic for catalase - **Journal of Inorganic Biochemistry** –v.86, p.573-579 (2001).
- [3] WIEGHARDT, K. The Active Sites in Manganese-Containing Metalloproteins and Inorganic Model Complexes - **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** – v.28, p. 1153-1172, 1989.
- [4] BRUDVID, G. W. EPR Spectroscopy of Manganese Enzymes - **Advanced EPR Applications in Biology and Biochemistry** – Edited by A.J. Hoff State University of Leiden the Netherlands –chapter 24, p. 839-863 (1988).
- [5] MANCHANDA, R.; BRUDVID, G. W.; CRABTREE, R. H. High-valent oxomanganese clusters: structural and mechanistic work relevant to the oxygen-evolving center in photosystem II – **Coordination Chemistry Reviews** - v.144, p. 1-38 (1995).
- [6] GELASCO, A.; KIRK, M. L. ; KAMPF, J.W. ; PECORARO, V. L. The  $[\text{Mn}_2(2\text{-Ohsalpn})_2]^{2-, 1-, 0, 1+}$  System: Synthesis, Structure, Spectroscopy And Magnetism Of The First Structurally Characterized Dinuclear Manganese Series Containing Four Distinct Oxidation States – **Inorganic Chemistry** - v.36, p. 1829-1837 (1997).
- [7] GIBLIN, G. M. P. ; BOX, P.C.; CAMPBELL, I. B. ; HANCOCK, A. P. ; ROOMANS, MILLS, G. I. ; MOLLOY, C.; TRANTER, G.E. ; WALKER, A. L.; DOCTROW, S. R. ; HUFFMAN, K. ; MALFROY, B. 6,6'-Bis(2-hydroxyphenil)-2,2'-bipydine Manganese(III) Complexes: A Novel Series of Superoxide Dismutase and Catalase Mimetics –**Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** – v. 11, p. 1367-1370, 2001.
- [8] BOELRIJK, A. E. M.; KHANGULOV, S. V. and DISMUKES, G. C. "Bringing Hydroxide Effect" On  $\mu$ -Carboxylato Coordination And Electrochemical Potentials Of Bimetallic Centers:  $\text{Mn}_2(\text{II}, \text{II})$  And  $\text{Mn}_2(\text{III}, \text{III})$  Complexes As Functional Models Of Dimanganese Catalases –**Inorganic Chemistry** – v.39, p. 3009 – 3019, 2000.
- [9] BARYNIN, V. V.; WHITTAKER, M. M.; ANTONYUK, S. V.; LAMZIN, V. S.; HARRISON, P. M. ; ARTYMIUK; WHITTAKER, J. W. Crystal Structure of

Manganese Catalase from *Lactobacillus plantarum* – **Structure** – v.9, p. 725-738, August, 2001.

- [10] NAKAMURA, T.; NIWA, K.; USUGI, S.; ASADA, H. E FUJIWARA, M.; MATSUSHITA, T. . Novel Dinuclear Manganese(III) Complexes With Bi- Or Tridentate And Bridging Tetradentate Schiff Base Ligands: Preparation, Properties And Catalase-Like Function - **Polyhedron** - v.20, p.191-201 (2001).
- [11] ZHANG, J.; TANG, LUO, Q.; Y.; DUAN, C.; WANG, Z. E MEI, Y. Synthesis, crystal structure and activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disproportionation of a binuclear manganese(III) complex [(tol)Mn(bbml)<sub>2</sub>Mn(tol)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - **Polyhedron** –v.20, p.2285-2291 (2001).
- [12] HAVRANEK, M. E SINGH, A. ; SAMES, D. Evolution and Study of Polymer-Supportes Metal Catalysts for Oxygen Atom Transfer: Oxidation Alkanes and Alkenes by Diamide Manganese Complexes - **J. Am. Chem. Soc.** - v.121, p.8965-8966 (1999).
- [13] SALVANTI-NIASARI, M.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. - Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by alumina-supported manganese(II) complexes – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v. 186, p. 101 – 107, 2002.
- [14] FISH, R. H.; FONG, R.H. E VINCENT, J.B.; CHRISTOU, G. Carbon-Hydrogen Activation Chemistry: Hydroxylation of C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, and Cyclo-C<sub>6</sub> Hydrocarbons by Manganese Cluster Catalysts with a Mono-oxygen Transfer Reagent - **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** – May , p. 1504-1506, 1988.
- [15] CHEN, J. ; WOO, L. K. Syntheses of monomeric iron and manganese complexes using bulky tripodal ligands: catalitic alkene epoxidations – **Journal of Organometallic Chemistry** – v. 601, p. 57-69 , 2000.
- [16] KRISHNAN, R.; VANCHEESAN, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v.157, p. 14 – 24, 2000.
- [17] CHATTERJEE, D.; MUKHERJEE, S.; ROY, B. C. Oxidation of organic substrates catalyzed by novel mixed-ligand manganese(III) complexes – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v.169, p. 41 – 45, 2001.
- [18] KURESHY, R. I. ; KHAN, N. H.; ABDI, S. H. R.; PATEL, S.T. ; JASRA, R. Dimeric chiral Mn(III) Schiff base complex-catalysed enantioselective

- epoxidation of non-functionalised alkenes – **Tetrahedron Letters** – v.42, p. 2915 – 2918, 2001.
- [19] MUKAIYAMA, T., YAMADA, T., IMAGAWA, K. **Chemical Letters** – 2231, 1992.
- [20] BRYLIAKOV, K. P. ; KHOLDEEVA, O. A. E VANINA, M. P. ; TALSI, E.P. Role of  $Mn^{IV}$  species in Mn(salen) catalyzed enantioselective aerobic epoxidations of alkenes: an EPR study – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v. 178, p. 47-53, 2002.
- [21] BERKESSEL, A.; FRAUENKRON, M.; SCHWENKREIS, T.; STEINMETZ, A. Pentacoordinated manganese complexes as biomimetic catalysts for asymmetric epoxidations with hydrogen peroxide – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v.117, p. 339 – 346, 1997.
- [22] KRISHNAN, R.; VANCHEESAN, S. Catalase and epoxidation activity of polynuclear manganese(III)-Schiff base complexes - **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v. 142, p. 377-382 , 1999.
- [23] QUEE-SMITH, V. C.; DELPIZZO L. E JURELLER, S.H.; KERSCHNER, J.L.; HAGE, R. Synthesis, Structure, And Characterization Of A Novel Manganese(IV) Monomer,  $[Mn^{IV}(Me_3TACN)(OMe)_3](PF_6)$  ( $Me_3TACN$  = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), and Its Activity toward Olefin Oxidation With Hydrogen Peroxide – **Inorganic Chemistry** - v.35, p. 6461-6465 , 1996.
- [24] LOULOUDI, M.; KOLOKYTHA, C.; HADJILIADIS, N. Alkene epoxidation catalysed by binuclear manganese complexes - **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v. 180, p. 19-24 , 2002.
- [25] BRINKSMA, J. ; SCHMIEDER, L. ; WLIET, G. V. ; BOARON, R.; HAGE, R.; DE VOS, D. E.; ALSTERS, P. L. and FERINGA, B. L. Homogeneous cis-dihydroxylation and epoxidation of olefins with high  $H_2O_2$  efficiency by mixed manganese/activated carbonyl catalyst system – **Tetrahedron Letters** – v. 23, p. 2619-2622, 2002.
- [26] NAKAYAMA, T. ; AMACHI, T. Review: Fungal peroxidase: its structure, function, and application – **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic** – v.6, p. 185 – 198, 1999.
- [27] POLTOWICZ, J.; SERWICKA, E. M. ; BASTARDO-GONZALEZ, E. ; JONES, W. ; MOKAYA, R. Oxidation of cyclohexene over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al, Si- mesoporous molecular sieves – **Applied Catalysis A: General** – v. 218, p. 211-217, 2001.

- [28] NEVES, I.; FREIRE, C.; ZAKHAROV, A. N.; DECASTRO, B.; FIGUEIREDO, J.L. Zeolite-encapsulated copper(II) complexes with N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Schiff bases: Synthesis and characterization - **Colloids and Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects** - v. 115, 1996, p. 249-256. (1996).
- [29] BEDIUI, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview - **Coordination Chemistry Reviews** - v.144, p.44-45 (1995)
- [30] XAVIER, C. R.- Estudo do encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY. Caracterização dos produtos e estudo da atividade catalítica. **Dissertação apresentada ao Curso de pós-graduação em química da U.F.Pr para obtenção do grau de Mestre em Química** - p25-26. (1998).
- [31] KESSISSOGLOU, D. P. Homo and mixed-valence EPR –active trinuclear manganese complexes – **Coordination Chemistry Reviews** – v.185-186, p. 837-858, 1999.
- [32] GRUENWEDEL, D. W. Multidentate Coordination Compounds. Chelating Properties of Aliphatic Amines Containing  $\alpha$ -Pyridyl Residues and Other Aromatic Amines Ring Systems as Donor Groups – **Multidentate Coordination Compounds** – v.7, nº 3, march, p. 495-501,1968.
- [33] TAVARES, F.; DRECHSEL, S. M. Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Manganês com o ligante bis(2-metilpiridil)amina – **Relatório anual para a PRPPG** – agosto de 1998.
- [34] TAVARES, F.; DRECHSEL, S. M. Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Manganês com o ligante bis(2-metilpiridil)amina – **Relatório semestral para a PRPPG** – março de 1999.
- [35] TAKASUGI, M. S.- Efeito de solventes na química de cianoferratos - **Tese de doutoramento USP** - São Paulo-SP,1984.
- [36] LIAO, Z.-R., ZHENG X.-F., LUO, B.-S., SHEN, L.-R., LI, D.-F., LIU, H.-L. E ZHAO, W. Synthesis, characterization and SOD-like activities of manganese-containing complexes with N,N,N',N'-tetrakis(2'-benzimidazolyl methyl)-1,2-ethanediamine (EDTB) - **Polyhedron** – v.20, p.2813-2821 (2001)
- [37] MABAD, B.;CASSOUX, P.; TUCHAGUES, I.P.; HUNDRICKSON, D.N. MANGANESE(II) COMPLEXES OF POLYDENTATE SCHIFF-BASES .1. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, MAGNETIC-PROPERTIES, AND MOLECULAR-STRUCTURE – **Inorganic Chemistry**- v.25, 1420,1986.

- [38] GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds– **Coordination Chemical Reviews**. – v. 7, p. 81-122 ,1971.
- [39] KESSISSOGLOU, D. P. ; BUTLER, W. M. ; PECORARO, V. L. Structural And Spectroscopic Characterization Of The Manganese(IV) Schiff Base Complex  $Mn(saladhp)_2$  (saladhp = 2-salicylideneiminato-1,3-dihydroxy-2-methylpropane) - **Journal Chemical Society ., Chemical Communication**.- April,p.1253-1255, 1986.
- [40] MUKHOPADHYAY, R.; BHATTACHARJEE, S.; BALTACHARYYA, R. Ligand Control On The Synthesis And Redox Potency Of Mononuclear Manganese-(Iii) And Manganese-(Iv) Complexes With Tridentate Ons Coordination - **Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions** .- p. 2799-2804 ,1994.
- [41] KISSINGER, P. T. E HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry – **Journal of Chemical Education** – v.60, n.9, p.702-706, September , 1983.
- [42] SHUL'PIN, G. B. ; SÜSS-FINK, G. ; SHUL'PINA, L. Oxidations by the system"hydrogen peroxide-manganese(IV) complex-carboxylic acid" Part 3. Oxygenation of ethane, higher alkanes, alcohols, olefins and sulfides - **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** – v. 170, p. 17-34 , 2001.
- [43] OKI, A. R.;HODGSON, D. J. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Manganese(III) Schiff Base complexes – **Inorganica Chimica Acta** – v.170, p. 65-73 , 1990
- [44] SHUL'PIN, G. B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review – **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (in press)** – v. 3630, p. 1-28 , 2002.
- [45] PECORARO, V. L.; BALDWIN, M. J.; GELASCO, A. Interaction of Manganese with Dioxigen and Its Reduced Derivatives – **Chemical Reviews** – v. 94, p. 807-826, 1994.



**ANEXOS**

**Anexo 1 – Dados do refinamento da estrutura cristalina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (graus) para o sólido bmpa1, ou seja,  $[\text{Mn}(\text{bmpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ .**

<b>Fatores analisados</b>	<b>Dados encontrados</b>
Fórmula empírica	$\text{MnC}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2$
Peso molecular	652,35
Temperatura	293(2)K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	C2/c monoclinico
Dimensões da célula unitária	$a = 23,936(5) \text{ Å } \alpha = 90^\circ$
	$b = 9,064(2) \text{ Å } \beta = 91,25(3)^\circ$
	$c = 23,936(5) \text{ Å } \gamma = 90^\circ$
Volume	$5671(2) \text{ Å}^3$
Densidade calculada	$1,528 \text{ g/cm}^3$
Coeficiente de absorção	$0,712 \text{ mm}^{-1}$
Método de refinamento	Método dos mínimos quadrados
<b>LIGAÇÕES</b>	<b>VALORES ENCONTRADOS</b>
Mn(1) – N(1B)#1	2,214(4) Å
Mn(1) – N(1A)#1	2,246(5) Å
Mn(1) – N(8A)#1	2,339(4) Å
Mn(2) – N(1D)#2	2,222(4) Å
Mn(2) – N(1C)#2	2,227(4) Å
Mn(2) – N(8C)#2	2,274(4)

**Continuação: ANEXOS**

**Anexo 1 – Dados do refinamento da estrutura cristalina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (graus) para o sólido bmpa1, ou seja, [Mn(bmpa)2](ClO4)2.**

LIGAÇÕES	VALORES ENCONTRADOS
N(1B)#1 – Mn(1) – N(1B)	132,9(2)°
N(1B)#1 – Mn(1) – N(1A)#1	117,7(2)°
N(1B) – Mn(1) – N(1A) #1	96,6(2)°
N(1B)#1 – Mn(1) – N(1A)	96,6 (2)°
N(1B) – Mn(1) – N(1A)	117,7(2)°
N(1A)#1 – Mn(1) – N(1A)	86,8(2)°
N(1B)#1 – Mn(1) – N(8A)#1	72,8(2)°
N(1B) – Mn(1) – N(8A)#1	89,0(2)°
N(1A)#1 – Mn(1) – N(8A)#1	73,5(2)°
N(1A) – Mn(1) – N(8A) #1	148,8(2)°
N(1B)#1 – Mn(1) – N(8A)	89,0(2)°
N(1B) – Mn(1) – N(8A)	72,8(2)°
N(1A)#1 – Mn(1) – N(8A)	148,8(2)°
N(1A) – Mn(1) – N(8A)	73,5(2)°
N(8A)#1 – Mn(1) – N(8A)	133,8(2)°
C(7A) – N(8A) – Mn(1)	104,6(3)°
C(7B) – N(8A) – Mn(1)	109,8(3)°
C(6A) – N(8A) – Mn(1)	125,2(4)°
C(6B) – N(8A) – Mn(1)	122,5(4)°
C(2A) – N(8A) – Mn(1)	115,9(4)°

**Continuação: ANEXOS**

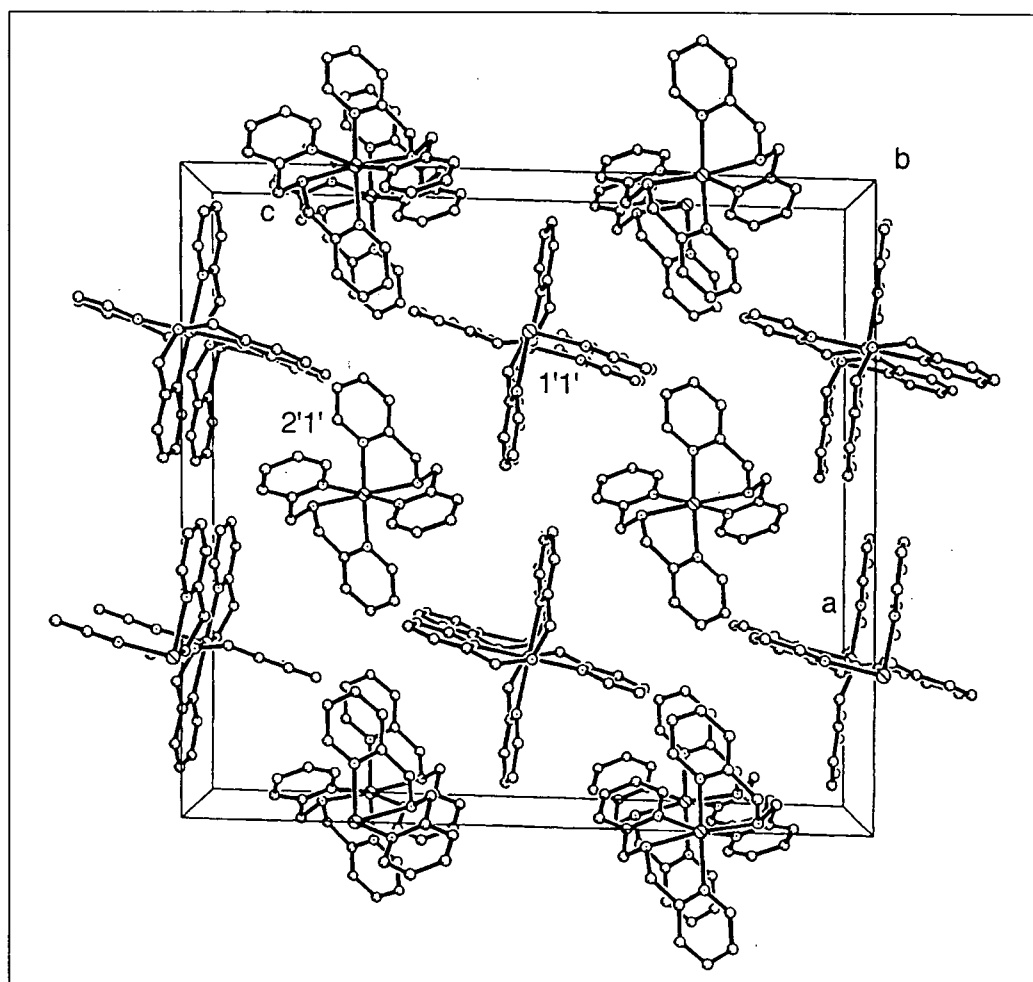
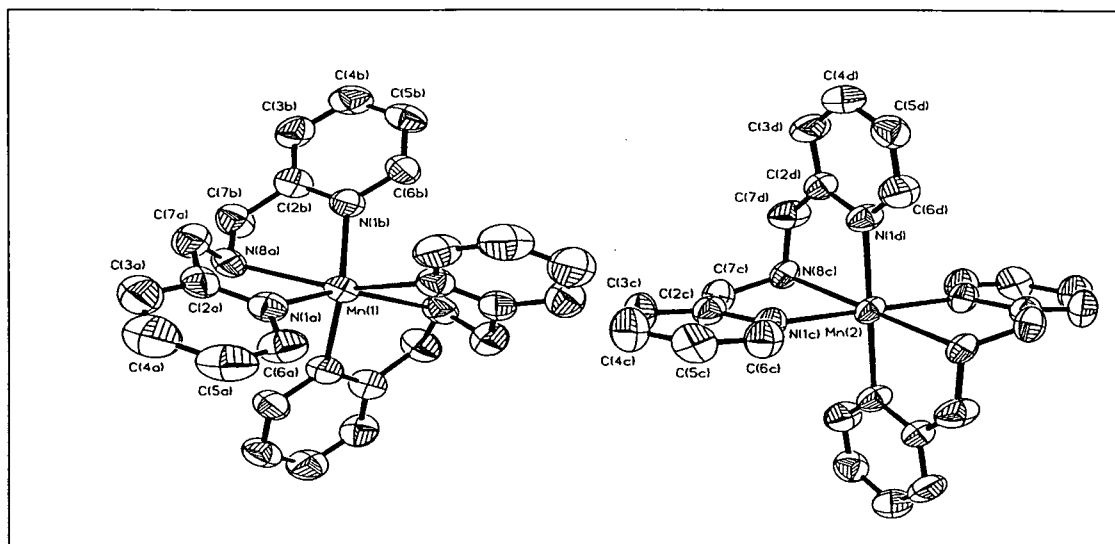
**Anexo 1 – Dados do refinamento da estrutura cristalina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (graus) para o sólido bmpa1, ou seja, [Mn(bmpa)2](ClO4)2.**

C(2B) – N(8A) – Mn(1)	119,8(4)°
N(1D)#2 – Mn(2) – N(1D)	180,0°
N(1D)#2 – Mn(2) – N(1C)#2	86,3(2)°
N(1D) – Mn(2) – N(1C) #2	93,7(2)°
N(1D)#2 – Mn(2) – N(1C)	93,7(2)°
N(1D) – Mn(2) – N(1C)	86,3(2)°
N(1C)#2 – Mn(2) – N(1C)	180,0°
N(1D)#2 – Mn(2) – N(8C)	102,7(2)°
N(1D) – Mn(2) – N(8C)	77,3(2)°
N(1C)#2 – Mn(2) – N(8C)	102,9(2)°
N(1C) – Mn(2) – N(8C)	77,1(2)°
N(1D)#2 – Mn(2) – N(8C) #2	77,3(2)°
N(1D) – Mn(2) – N(8C)#2	102,7(2)°
N(1C)#2 – Mn(2) – N(8C)#2	77,1(2)°
N(1C) – Mn(2) – N(8C) #2	102,9(2)°
N(8C) – Mn(2) – N(8C) #2	180,0°
C(7C) – N(8C) – Mn(2)	107,9(3)°
C(7D) – N(8C) – Mn(2)	108,5(3)°
C(6C) – N(8C) – Mn(2)	127,0(4)°
C(6D) – N(1D) – Mn(2)	125,8(4)°
C(2C) – N(1C) – Mn(2)	115,6(3)°
C(2D) – N(1D) – Mn(2)	115,5(3)°

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1  $-x, y, -z + \frac{1}{2}$

#2  $-x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$



**Anexo 2:** Equações das retas obtidas para quantificação dos produtos ciclohexanóxido, ciclohexenol e ciclohexenona, em relação ao padrão.

<b>ciclohexanóxido</b>	$Y = -0,00345 + 1,28086.X$
<b>ciclohexenol</b>	$Y = 2,42.10^{-4} + 0,68334.X$
<b>ciclohexenona</b>	$Y = 0,0125 + 1,61631.X$

Legenda: Y= área do produto/área do padrão, X= massa do produto injetado/massa do padrão injetado.